

CHEMISCHES PRAKTIKUM

FÜR

MEDIZINER

ZUM GEBRAUCH
IM CHEMISCHEN UNTERRICHTSLABORATORIUM

VON

Dr. E. RIMBACH

PROF. ORD. HON. DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN

VIERTE NEUBEARBEITETE AUFLAGE

BONN

VERLAG VON FRIEDRICH COHEN

1920

COPYRIGHT 1914 BY FRIEDRICH COHEN, BONN
ÜBERSETZUNGSRECHT VORBEHALTEN



DRUCK
DER SPAMERSCHEN
BUCHDRUCKEREI IN LEIPZIG

Vorwort.

Das vorliegende Buch soll eine Anleitung zu praktischen Arbeiten im chemischen Unterrichtslaboratorium sein. Die Beschreibung der Versuche ist demnach so gehalten, daß der Praktikant sie zumeist allein ausführen kann. Denn bei einem größeren Kurs ist eine ständige Beihilfe des Lehrers für jeden einzelnen nicht möglich.

Der gesamte gewählte Übungsstoff ist vorwiegend analytischer Natur. Man hat neuerdings vorgeschlagen, die Studierenden der Medizin in ihrem chemischen Kurs vorzugsweise mit allgemeineren, mehr die Grundgesetze der Chemie erläuternden Versuchen zu beschäftigen. Abgesehen von den hierbei auftretenden praktischen Schwierigkeiten wird dies meiner Meinung nach dazu führen, daß der Praktikant in vielen Fällen das in weniger vollkommener Art wiederholt, was ihm in vollkommenerer Form in der chemischen Experimentalvorlesung bereits gezeigt und eingehend erklärt wurde. Es scheint mir nutzbringender zu sein, in der nun einmal kurz bemessenen Zeit des Praktikums dem angehenden Arzte in erster Linie die chemischen Kenntnisse zu vermitteln, deren er später bei der Ausföhrung medizinisch-chemischer Untersuchungen nicht entraten kann, und deren Fehlen er dann schmerzlich empfinden würde. Allgemeine Gesichtspunkte auch hierbei stets hervorzuheben zu lassen, ist natürlich notwendig und gewiß ausführbar. Zahlreich eingestreute, durch Kleindruck gesonberte Erläuterungen stützen dies an. Die erläuternden zusammenhängenden Abschnitte allgemeineren Inhalts (s. Inhaltsverzeichnis) sollen gleichzeitig zu näherer Information in einem passenden Lehrbuch anregen.

Die kurz gehaltenen Angaben über die Verwendung der im Laufe der Übungen auftretenden chemischen Stoffe in der Medizin sind deswegen aufgenommen, weil die Erfahrung gezeigt hat, daß dergleichen gelegentliche Hinweise von den Studierenden auch in den propädeutischen Semestern gern entgegengenommen werden und geeignet sind, das Interesse an dem rein chemischen Unterrichtsstoff wesentlich zu beleben. Der Vertreter der Pharma-

kologie an hiesiger Universität, Herr Prof. Dr. H. Leo, hatte die sehr dankenswerte Freundlichkeit, diese Notizen auch seinerseits noch einer Durchsicht zu unterziehen.

Der Anhang des Buches bringt einige für die Medizin wichtige physikalisch-chemische Messungen, und zwar eine mit Absicht ausführliche Anleitung zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen und eine entsprechende zur Ausführung polarimetrischer Bestimmungen. Im hiesigen chemischen Institut landen sich stets eine Anzahl von medizinischen Praktikanten, die für diese Arbeiten Interesse zeigten; zugleich bilden solche Versuche eine bequeme erste Einführung in die Art physikalisch-chemischer Rechnungen.

Nach hier gemachten Erfahrungen läßt sich der dargebotene Stoff in einem einsemestrigen Halbpraktikum bewältigen. Bei kürzerer Arbeitszeit muß nach dem Ermessen des Lehrers eine Auswahl getroffen werden. Das Studium der angegebenen qualitativen Reaktionen anorganischer wie organischer Körper (I. 1 und I. 3), sowie die Einführung in Grundlagen und Praxis maßanalytischer Methoden (II. B) wird, im Hinblick auf die klinisch-chemischen Aufgaben des späteren Arztes, hierbei wohl in erster Linie zu berücksichtigen sein.

In der vorliegenden vierten Auflage blieben Anlage und Stoff im allgemeinen die gleichen, aber mit einer genauen Durchsicht des Textes verband sich die Gelegenheit zur Anbringung einer Reihe von Verbesserungen und Zusätzen, die bei der ständigen Benützung des Buchs im praktisch-chemischen Unterricht sich als vorteilhaft herausgestellt hatten. Bei den pharmakologischen Notizen sind auch Anwendungen in der Zahnheilkunde, soweit zugänglich, berücksichtigt.

Bonn, im April 1920.

E. Rimbach.

Inhalt.

(Zusammenhängende Abschnitte allgemeinen Inhalts sind im Inhaltsverzeichnis durch Kursivschrift kenntlich gemacht.)

	Seite
Vorübungen	1
I. Qualitative Analyse	6
Allgemeines	6
Methode der Analyse, Reaktionen	10
Stoffe der Analyse, Säuren, Basen, Salze	7
Gruppen der Analyse	9
1. Reaktionen anorganischer Stoffe	10
Metalle	10
I. Kupfergruppe	10
Blei	10
Allgemeines über Auflösung der Metalle	13
Kupfer	14
Silber	16
Quecksilber	18
Wismut	22
Cadmium	25
Zustand der Elektrolyte in wässrigen Lösungen. Theorie der elektrolitischen Dissoziation	20
Richtung der in einem System von Ionenarten ein- tretenden Reaktionen	20
Komplexbildung, Änderung der analytischen Reak- tionen	20
II. Arsengruppe	32
Antimon	32
Arsen	34
Zinn	38
III. Eisengruppe	42
Aluminium	42
Chrom	44
Eisen	47
Oxydations- und Reduktionsvorgänge	49
Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz	52
Mangan	55
Kolloidale Lösungen	58
Zink	59
Hydrolyse der Salze	61

	Seite
IV. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden	63
Baryum, Strontium, Calcium	63
<i>Erhärtungserscheinungen infolge chemischer Vorgänge</i>	63
<i>Polymorphie fester Körper</i>	68
Magnesium	72
<i>Dissociationsrückgang schwacher Basen und Säuren</i> <i>durch Neutralsalze</i>	71
V. Gruppe der Alkalimetalle	75
Natrium	75
Kalium	77
<i>Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Nieder-</i> <i>schläge</i>	78
Ammonium	80
Säuren	82
Säuren des Schwefels	83
Schwefelsäure	83
Schweflige Säure	83
Unterschweflige Säure	85
Schwefelwasserstoff	86
Säuren der Stickstoffgruppe	87
Salpetersäure und salpétrige Säure	87
Phosphorsäure	89
Halogenwasserstoffsäuren	91
Chlorwasserstoff	91
Bromwasserstoff	91
Jodwasserstoff	92
Unterchlorige Säure	93
Borsäure	95
Kohlensäure	97
2. Qualitative Analyse einfacher chemischer Verbindungen	98
Prüfung auf Metalle, Kationen	98
Auflösung der Substanz	98
I. Gruppe. Gruppenreagenz Salzsäure	100
II. Gruppe. Gruppenreagenz Schwefelwasserstoff	101
III. Gruppe. Gruppenreagenz Ammoniumsulfid	101
IV. Gruppe. Gruppenreagenz Ammoniumkarbonat	106
V. Gruppe. Gruppenreagenz Natriumphosphat	107
VI. Gruppe. Alkalimetalle	107
Untersuchung unlöslicher Körper	108
Prüfung auf Säuren, Anionen	109
Vorprüfung	109
Eigentliche Prüfung	110
3. Reaktionen kohlenstoffhaltiger Stoffe	113
Alkohole	113
Methylalkohol	113
Äthylalkohol	113

	Seite
Aldehyde	114
Formaldehyd	115
Acetaldehyd	116
Säuren	117
Monokarbonsäuren	117
a) azyklische	117
Ameisensäure	117
Essigsäure	118
b) karbocyklische	119
Benzoesäure	119
Dikarbonsäuren	121
Oxalsäure	121
Oxysäuren	122
a) azyklische	122
Weinsäure	122
b) karbocyklische	123
Salicylsäure	123
Säuren verschiedener Gruppen	125
Cyanwasserstoff	125
Harnsäure	126
Gallusgerbsäure	127
Halogenderivate von Fettkohlenwasserstoffen	128
Jodoform	128
Chloroform	128
Chloralhydrat	129
Phenole	130
Benzophenol	130
Substanzen mit Beziehung zum Ammoniak	131
Harnstoff	131
Anilin	133
Alkohole	135
Chinin, Strychnin, Brucin	135
Cocain	136
Zuckerarten	137
Glucose	137
Rohrzucker	138
II. Quantitative Analyse	140
A. Gewichtsanalyse	140
B. Maßanalyse	140
Allgemeines, Normallösungen	140
1. Alkalimetrie und Acidimetrie	142
Herstellung von Normalsäuren	142
Herstellung von Normalalkalien	145
Verwendung der Normalsäuren bzw. -alkalien	147
Indikatoren	148
2. Oxydationsmethoden	150
Normalpermanganatlösung	150

	Seite
Normaloxalsäurelösung	151
Wasserstoffsuperoxyd und seine Bestimmung	152
3. Jodometrische Methoden	154
Jodlösung	155
Thioisulfatlösung	155
Bestimmung der arsenigen Säure	156
4. Fällungsmethoden	158
Bestimmung der Halogene	158
III. Anhang	160
A. Einige Übungsbeispiele in einfacheren Gewichtsanalysen	160
Vorbermerkungen	160
Baryumchlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung	161
Berechnung der Analysen	163
Kupferbestimmung	165
Quecksilberbestimmung	166
Phosphorsäurebestimmung	167
B. Einige in der Medizin häufiger angewendete physikalisch-chemische Messungen	169
1. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen	169
Allgemeines über den osmotischen Druck	169
Ausführung der Bestimmung der Gefrierpunkts-erniedrigung	170
Verwendungen der Bestimmung der Gefrierpunkts-erniedrigung	173
Berechnung des Molekulargewichts der gelösten Substanz	173
Berechnung des Betrags der Ionenspaltung	174
Berechnung der osmotischen Konzentration einer zusammengesetzten Lösung	176
2. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens	177
Allgemeines über optische Drehung und Polarisationsapparate	177
Polarisationsapparate	178
Bestimmung des Ablenkungswinkels	180
Spezielles Drehungsvermögen	183
Verwendung des spezifischen Drehungsvermögens zur Gehaltsbestimmung	184
Saccharimeter	186
IV. Konstanten und Tabellen	188
1. Atomgewichte nebst deren Logarithmen der wichtigsten Elemente	188
2. Periodisches System der Elemente	189
3. Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt wässriger Chlorwasserstoffsäure	190
4. Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt verdünnter Schwefelsäure	190

Einige einfache chemische Vorübungen.

(Nur für Praktikanten mit rein humanistischer Vorbildung, die zur Ausübung einfacher chemischer Versuche bis dahin keine Gelegenheit hatten.)

Destilliertes und gewöhnliches Wasser.

Man verdampfe ein wenig destilliertes Wasser (wenige Tropfen) auf einem Platinblech.

Es bleibt *kein sichtlicher Rückstand*.

Man verdampfe in gleicher Weise Leitungswasser auf Platinblech.

Man beobachtet jetzt einen merklichen *Verdampfungsrückstand*, der von den Verunreinigungen des natürlichen Wassers, meist von Calciumverbindungen, herrührt.

Zu allen chemischen Versuchen ist daher stets destilliertes, niemals gewöhnliches Wasser zu verwenden.

Siedepunkt und Siedepunktserhöhung.

Ein mit einem Kochkölbchen von 100—150 cc Inhalt passender Kork wird mittels eines Korkbohrers sanfter so durchbohrt, daß ein Thermometer sich mit einiger Reibung durch die Bohrung hindurchführen läßt. In die Seitenwand des Korks ist eine durchgehende Längskerbtiefe einzuschneiden, um den Dämpfen den Austritt zu gestatten. Das so vorgeschaltete Kölbchen wird mit 40—50 cc destilliertem Wasser beschickt, sowie, zur Aufhebung des Siedeverzuges, mit einigen Sandkörnern oder böhmischen Granaten. Man senkt das Thermometer *in die Flüssigkeit* ein, jedoch ohne daß es den Gefäßboden berührt, erhitzt das Ganze auf einer Asbestplatte zum Kochen und liest den Siedepunkt ab.

Man löst in einem Meßzylinder 10 g Kochsalz (Natriumchlorid, III. NaCl) in etwa 60 cc Wasser, verdünnt nach geschehener Lösung auf genau 100 cc und mischt die Flüssigkeit *gleichmäßig* durch

kräftiges Umschütteln. Man gibt dann eine passende Menge der Salzlösung in das Siedekölbchen und bestimmt ihren Siedepunkt wie in II. Derselbe wird um etwa $1,5^{\circ}$ höher liegen als der des reinen Wassers.

Allgemein liegt der Siedepunkt einer Lösung höher als der des reinen Lösungsmittels. Diese Siedepunkterhöhung ist, wenigstens in verdünnten Lösungen, dem Gehalt der Lösung an gelöster Substanz direkt proportional.

Trennung fester Körper von flüssigen durch Filtration. Auswaschen. Spezifisches Gewicht von Lösungen.

- IV. Man mische in einer Reibschale 8 mg Natriumchlorid, mit einer guten Handwage möglichst genau abzuwägen, mit etwa 5 g Calciumkarbonat, CO_2Ca . Das Gemenge bringe man ohne Verlust in ein passendes Becherglas, übergieße es dort mit etwa 50 cc Wasser und lasse es unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe einige Minuten stehen. Alsdann stelle man ein Filter her und lege es unter Beluchten glatt in einen Trichter.

Bei allen Filtrationen, jetzt und später, wähle man das *Filter stets nur so groß*, daß sein oberer Rand mindestens einen Zentimeter unter dem Trichterrande liegt.

Das vorgeriichtete Filter stelle man mittels eines Filtriertrichters über einen *Meßzylinder*.

Alsdann bringe man den Inhalt des Becherglases samt dem unlöslichen Rückstand mittels eines *unten rundgeschmolzenen* Glasstabes möglichst ohne Verlust auf das Filter und wasche Becherglas, Filterrückstand und Filter, jedesmal mit kleinen Mengen Wasser, *mit Hilfe der Spritzflasche*, so lange nach, bis im Meßzylinder die Marke erreicht ist. Hierauf mischt man den Inhalt des Meßzylinders *sorgfältig* durch Umschütteln.

- V. In die Flüssigkeit im Meßzylinder tauche man eine Senkspirale (Äræometer) ein und ermittle so das spezifische Gewicht der Natriumchloridlösung. Es wird bei sorgfältiger Arbeit 1,050 bei 15°C betragen.

Aus dem Meßzylinder entferne man jetzt so viel Salzlösung, daß genau 50 cc zurückbleiben, verdünne diese mit Wasser auf 100 cc, mische wieder sorgfältig und bestimme von neuem das spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Es wird 1,029 bei 15°C betragen.

Das spezifische Gewicht einer Lösung steht in bestimmter Beziehung zur Menge der gelösten Substanz, wenn es auch dem Prozent-

gehalt an gelöstem Stoff nicht ganz genau direkt proportional ist. Kennt man daher aus besonderen Versuchen für eine bestimmte Substanz einmal diese Beziehung, so liefert umgekehrt jede Bestimmung des spezifischen Gewichts einer beliebigen Lösung dieser Substanz uns den Gehalt an gelöstem Stoff. Von dieser „indirekten“ Gehaltsbestimmung wird in der Chemie häufig Gebrauch gemacht. (Vgl. hierzu im Anhang: Spezifische Gewichte wässriger Säuren.)

Kristallisation. Kristallwasser. Schmelzen.

Man übergießt 25 g *wasserfreies Natriumkarbonat*, CO_3Na_2 , in VI
einem Kölbchen mit 100 cc Wasser und erhitzt unter ständigem Umschwenken des Kölbchens bis zur Lösung. (Man Sorge durch Abstoßen mit einem Glasstab dafür, daß das Salz sich nicht fest an den Gefäßboden ansetzt; andernfalls springt das Glasgefäß leicht.) Die Lösung wird, wenn sie trübe ist, *heiß* in eine Porzellanschale filtriert und hierin *ruhig stehend* dem freiwilligen Erkalten überlassen. Nach kürzerer oder längerer Zeit bilden sich durchsichtige Kristalle von *kristallwasserhaltigem Natriumkarbonat* (kristallisierter Soda), $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{ aq.}$ Die über den Kristallen stehende Flüssigkeit, also die bei der herrschenden Zimmertemperatur gesättigte Lösung, in diesem Falle von CO_3Na_2 , nennt man allgemein „*Mutterlauge*“. Man gießt die Mutterlauge ab, sammelt die Kristalle auf Filtrpapier und trocknet sie äußerlich damit ab.

Anlagerung von Wasser an ein Salz in Form von „Kristallwasser“ ist eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinung. Je nach der Natur der verschiedenen kristallwasserhaltigen Salze *verlieren* sie ihr Kristallwasser leichter oder schwerer. Häufig bedarf es zur „*Austragung*“ des Kristallwassers, besonders des gesamten, einer *höheren Temperatur*. Öfters aber erfolgt die Wasserabspaltung „*freiwillig*“, d. h. bereits bei *gewöhnlicher Temperatur*; einen solchen Vorgang bezeichnet man als „*Verwitterung*“ des Salzes.

Einige klare trockene Sodakristalle werden auf einem Uhrgläschen VII
offen an die Luft gestellt. Das Salz bedeckt sich, indem es an der Luft einen Teil seines Kristallwassers verliert, mit einer weißen Schicht wasserärmeren Salzes. Man beobachte das Fortschreiten der „*Verwitterung*“ nach Stunden und Tagen.

Man erhitze einige klare Sodakristalle in einem trockenen VIII
Reagierzylinder über *ganz kleiner Flamme*. Das Salz „*schmilzt im Kristallwasser*“. Hierbei tritt ein Teil des Kristallwassers in Dampfform aus und verdichtet, „*kondensiert*“ sich im oberen kälteren Teil des Röhrchens in Tröpfchenform.

IX. Man erhitze einige Sodakristalle vorsichtig und gelinde auf dem Platinblech. Zuerst tritt die eben beobachtete „Schmelzung im Kristallwasser“ ein und das Salz verwandelt sich in einen trockenen weißen Rückstand von wasserfreiem CO_3Na_2 . Bei stärkerem Erhitzen schmilzt auch das wasserfreie Natriumkarbonat, jetzt aber in „heurigem Flusse“. Man beobachte die gleichzeitige Gelbfärbung der Flamme, die den empfindlichsten Nachweis einer Natriumverbindung darstellt.

Obige an manchen stark kristallwasserhaltigen Salzen beim vorsichtigen Erhitzen zu beobachtende Erscheinung des „Schmelzens im Kristallwasser“ ist kein eigentliches Schmelzen. Das eigentliche Schmelzen ist der Übergang eines festen in einen flüssigen Körper; es erfolgt bei einem bestimmten Temperaturpunkt, ohne daß eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des schmelzenden Körpers stattfindet. Beim wasserfreien Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , liegt dieser „Schmelzpunkt“ bei 852° ; bei dieser Temperatur geht also in „heurigem Flusse“ das feste CO_3Na_2 in flüssiges CO_3Na_2 über.

Das „Schmelzen im Kristallwasser“ ist hingegen eine, wiederum bei bestimmter Temperatur eintretende Umwandlung des hoch kristallwasserhaltigen Salzes in ein niederes Hydrat oder gar in wasserfreies Salz. Beim kristallwasserhaltigen Natriumkarbonat, $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ liegt dieser Temperaturpunkt bei $32,4^\circ$. Bei $32,4^\circ$ geht $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ in CO_3Na_2 und Wasser über. Das bei Erreichung dieses Temperaturpunktes abgespaltene Kristallwasser bildet dann sofort mit einem Teile des Natriumkarbonats eine gesättigte Lösung und in dieser Lösung findet sich bei dem Temperaturpunkt der Umwandlung sowohl das durch den Vorgang entstandene wasserfreie Natriumkarbonat sowie auch unzersetztes wasserhaltiges Natriumkarbonat verteilt vor. Der hierdurch hervorgerufene breiartige Zustand des Gemenges erweckt dann den in VIII beobachteten Eindruck einer trüben „Schmelze“.

Verschiedenes Verhalten von Körpergruppen gegen Pflanzenfarbstoffe.

X. a) Man löse einige Sodakristalle in Wasser und beobachte die Art des Farbensmschlages, den die Lösung auf eingetauchtem rotem Lackmus- und gelbem Kurkumapapier hervorbringt. Die Blaufärbung des roten Lackmus- und Braunfärbung des Kurkumapapiers bezeichnet man als „alkalische Reaktion“.

Natriumkarbonatlösung, und ebenso viele andere gelöste Salze und Verbindungen reagieren alkalisch.

b) Man bringe dann in vier Reagierzylinder je 10 cc destilliertes Wasser und gehe in je einen Zylinder einen Tropfen

1. Salzsäure HCl ; 2. Salpetersäure NO_3H ; 3. Schwefelsäure

SO_3H_2 : 4. Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Man beobachtet den Farbumschlag auf eingetauchtem blauem Lackmuspapier.

Alle „Säuren“ röten das blaue Lackmuspapier, sie „reagieren sauer“.

c) Man löse etwas *Natriumchlorid*, *Kochsalz*, NaCl , in Wasser und tauche rotes und blaues Lackmuspapier sowie Kurkumapapier in die Flüssigkeit. Keines der Papiere verändert seine Farbe.

Natriumchlorid wie auch viele andere Salze und Verbindungen reagieren gegen Pflanzenfarben „neutral“.

I. Qualitative Analyse.

Allgemeines.

Methode der Analyse. Reaktionen.

Die Aufgabe der qualitativen chemischen Analyse besteht darin die chemische Natur der Stoffe bzw. die Art der in ihnen vorkommenden Elemente und Verbindungen der Elemente festzustellen. Zur Lösung dieser Aufgabe nimmt man mit den zu untersuchenden Körpern *chemische Vorgänge* vor.

Im weiteren Sinne heißt ein jeder zwischen zwei oder mehr Elementen oder zusammengesetzten Stoffen verlaufender chemischer Vorgang eine „chemische Reaktion“. Im engeren Sinne hingegen führen in der chemischen Analyse besonders solche chemische Vorgänge den Namen „Reaktionen“, die für den obigen Zweck, die Natur der Körper festzustellen, geeignet sind.

Soll ein chemischer Vorgang für die Zwecke der Analyse brauchbar sein, so müssen die in seinem Verlauf naturgemäß eintretenden chemischen Änderungen gleichzeitig mit sinnfälligen, leicht zu beurteilenden Änderungen der äußeren Eigenschaften der verschiedenen Körper verbunden sein, also mit Änderungen der Löslichkeit, der Farbe u.s.

Kuft beispielsweise in irgendeiner durch Salzsäure stark sauer gemachten Flüssigkeit ein Zusatz von Gipslösung sofort die Ausscheidung eines weißen unlöslichen Körpers hervor, so können wir auf Grund dieser Erscheinung mit Sicherheit schließen, daß in der Flüssigkeit Verbindungen des Elementes Baryum vorhanden sind.

Tritt eine derartige Reaktion nur bei einem einzigen Körper ein bei allen anderen Körpern aber nicht, so nennen wir sie charakteristisch für den betreffenden Körper. Läßt sie sich selbst bei Vorhandensein sehr geringer Mengen des fraglichen Körpers noch deutlich und zweifelsfrei hervorrufen, so heißt sie empfindlich. Die analytisch verwerteten Reaktionen weisen nach beiden Richtungen hin ziemlich Verschiedenheiten untereinander auf; je charakteristischer und gleichzeitig empfindlicher aber eine Reaktion ist, desto schätzbarer ist sie für die Analyse.

Die Stoffe der Analyse. Säuren, Basen, Salze.

Die weitaus meisten Reaktionen der Analyse spielen sich in wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen ab. Es erscheint daher zweckmäßig, eine kurze Übersicht über die hauptsächlichsten Artverschiedenheiten innerhalb dieser drei Gruppen zu geben.

Säuren.

Als Säuren bezeichnet man solche Verbindungen von Elementen oder Elementengruppen mit Wasserstoff, die, neben der Reaktion auf Pflanzenurteilen (siehe oben X), als charakteristische chemische Eigenschaft die aufweisen, daß ein oder mehrere ihrer Wasserstoffatome sich direkt durch Metalle ersetzen lassen. So sind Säuren die Verbindungen



und durch Ersatz ihres Wasserstoffs etwa durch Natrium oder Silber entstehen die Verbindungen



Je nach der Anzahl der ersetzbaren Wasserstoffatome, welche sich in je einer Molekel der verschiedenen Säuren vorfinden, teilt man die Säuren ein in

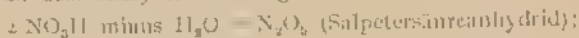
Einwertige (einbasische) Säuren z. B. HCl , HJ , NO_3H
 Zweiwertige (zweibasische) Säuren z. B. CO_2H_2 , SO_4H_2
 Dreiwertige (dreibasische) Säuren z. B. PO_4H_3 , AsO_4H_3 .

Sind die Säuren nicht reine Wasserstoffsäuren, wie HCl , HJ , HBr , sondern enthalten sie neben dem Wasserstoff auch noch Sauerstoff, wie NO_3H , SO_4H_2 , so können sie Abspaltung von Wasser erfahren. Sie werden dadurch, je nach den Umständen, zu Anhydriden oder Anhydrosäuren.

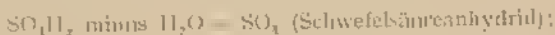
Anhydride.

2

Anhydride enthalten keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff mehr; sie bilden sich bei einwertigen Säuren durch den Austritt einer Molekel Wasser aus zwei Molekeln Säure, deren Reste sich dann zu dem Anhydrid vereinigen:



bei zweiwertigen Säuren tritt aus einer Molekel Säure eine Molekel Wasser aus:



bei dreiwertigen verlieren zwei Molekel Säure drei Molekel Wasser:



4

Anhydrosäuren.

Anhydrosäuren können nur aus mehrbasischen Säuren entstehen; sie enthalten nach stattgehabener Wasserspaltung immer noch durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff. Trotz der teilweisen „Anhydrierung“ sind sie also noch wirkliche Säuren.

So bildet sich beispielsweise aus der Orthophosphorsäure PO_4H_3 durch Abspaltung von einer Molekel Wasser die Metaphosphorsäure PO_3H



durch Abspaltung der halben Menge Wasser jedoch die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_4$



Allgemein pflegt man, wie im gewählten Beispiel, die Säure mit dem höchstbekannten Wasserstoffgehalt Orthosäure zu nennen. Von den aus ihr entstehenden Anhydrosäuren bezeichnet man diejenige, die durch den geringstmöglichen Wasseraustritt entsteht, als Pyrosäure, die durch den höchstmöglichen Wasseraustritt hervorgebrachte als Metasäure.

4

Basen.

Als Basen bezeichnet man die Hydroxyde der Metalle. Das Charakteristische einer Base ist also, daß sie neben Metall eine oder mehrere Hydroxylgruppen, OH , in ihre Molekel einschließt. Je nach der Zahl der in der Molekel enthaltenen Hydroxylgruppen unterscheidet man

einwertige Basen, z. B. NaOH , KOH ,

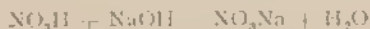
zweiwertige Basen, z. B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$,

dreiwertige Basen, z. B. $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

5

Salze.

Vereinigen sich Säuren mit Basen, so entstehen Verbindungen, die man als Salze bezeichnet. Und zwar erfolgt die Salzbildung in diesem Falle, da sich der Wasserstoff der Säure mit dem Hydroxyl der Base vereinigt, beispielsweise nach dem Schema



jedesmal unter gleichzeitigem Wasseraustritt.

Den Prozeß der Salzbildung aus Säure und Base nennt man auch „Neutralisation“. Das Produkt des Prozesses wird als neutrales Salz bezeichnet, wenn nach beendigter Neutralisation weder Wasserstoffatome noch Hydroxylgruppen unvereinigt zurückgeblieben sind.

6

Aus der Vereinigung von einwertigen Säuren mit einwertigen Basen muß, wie auch obige Gleichung unmittelbar zeigt, stets ein neutrales Salz (normales Salz) hervorgehen.

7

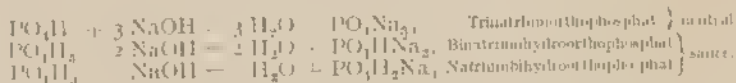
Vereinigen sich aber z. B. zwei- oder mehrwertige Säuren mit einwertigen Basen, so kann natürlich auch hierbei ein neutrales Salz entstehen. Je nach den Umständen kann aber auch der Fall eintreten, daß nur ein Teil des Säurewasserstoffs neutralisiert wird. Als

dann entsteht ein saures Salz (Hydrosalz). So bildet sich z. B. aus der zweiwertigen Schwefelsäure nach dem Schema



das saure Natriumsulfat, auch Natriumhydrosulfat genannt.

Bei dreiwertigen Säuren sind neben dem neutralen Salze noch zwei verschiedene saure Salze möglich, so daß beispielsweise die dreiwertige Orthophosphorsäure liefern kann:



Umgekehrt können aus zwei- oder mehrwertigen Basen und einwertigen Säuren sogenannte basische Salze (Oxysalze) entstehen, wenn von den vorliegenden Hydroxylgruppen sich nicht sämtliche mit dem Säurewasserstoff umsetzen. So entsteht nach dem Schema



das basische Magnesiumchlorid, das man auch als Magnesiumoxychlorid bezeichnet.

Das Charakteristische der neutralen Salze ist also, daß in ihnen weder Säurewasserstoff noch Basenhydroxyl mehr vorhanden ist. In der Molekel eines sauren Salzes findet sich noch durch Metalle ersetzbarer Wasserstoff, die Molekel eines basischen Salzes führt noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen.

„Gruppen“ der Analyse.

In der allgemeinen anorganischen Chemie teilt man die große Zahl der Elemente in Familien und Gruppen nach Maßgabe des natürlichen, *periodischen Systems* der Elemente, (Vgl. Anhang.)

In der qualitativen Analyse pflegt man die in Betracht kommenden Elemente zunächst in Metalle und Metalloide zu sondern und dann noch diese Abteilungen, besonders die Abteilung der Metalle, aus praktischen Rücksichten in mehrere Gruppen zu zerlegen.

So ergibt sich folgende analytische Einteilung der wichtigsten Elemente:

A. Metalle.

- Kupfergruppe: Cu, Hg, Ag, Pb, Bi, Cd.
- Arsengruppe: As, Sb, Sn.
- Eisengruppe: Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn.
- Gruppe der alkalischen Erdmetalle: Ca, Ba, Sr, Mg.
- Gruppe der Alkalimetalle: Na, K, Li.

B. Metalloide (Nichtmetalle).

Verbindungen der Metalloide, Körper sauren Charakters, Säuren.

1. Anorganische Säuren.
2. Organische Säuren.

Einzelne dieser analytischen Gruppen, so d) und e), fallen mit Familien des periodischen Systems zusammen, andere wieder enthalten Glieder aus den verschiedensten natürlichen Familien. Ebenso finden sich unter den *Metallen* manche aufgeführt, die eigentlich, wie Arsen und Antimon, zu den *Metalloiden* gerechnet werden müssen. Diese Härten erklären sich dadurch, daß diese ganze analytische Einteilung eben ein künstliches System darstellt, das nur mit Rücksicht auf gewisse Bedürfnisse der Analyse aufgebaut ist.

Im nachfolgenden finden sich, nach diesen Gruppen geordnet, die wichtigsten analytischen Reaktionen der hauptsächlichsten anorganischen Körper. Zu einer gründlichen Kenntnis der anorganischen Chemie genügt jedoch die praktische Ausführung dieser Reaktionen nicht. Die analytischen Reaktionen bilden ja, wie eingangs dieses Abschnittes aneinandergesetzt, nur einen Teil der gesamten die Körper kennzeichnenden chemischen Vorgänge. Es ist daher durchaus unerlässlich, neben diesen praktischen Übungen stets die einschlägigen Kapitel in einem Lehrbuch der Chemie gründlich durchzuarbeiten.

1. Reaktionen anorganischer Stoffe.

Metalle.

I. Kupfergruppe (Pb, Cu, Ag, Hg, Bi, Cd).

Die Metalle dieser Gruppe sind analytisch dadurch charakterisiert, daß sie aus *saurer Lösung* durch Schwefelwasserstoff als unlösliche Sulfide ausgefällt werden.

Blei [Plumbum] Pb. 207.1.

Vorkommen: Meist als *Bleiglaze*, PbS . Weiter auch als *Weißbleierz*, CO_2Pb und *Anglesit*, SO_4Pb .

Allgemein chemisches Verhalten: Das *metallische Blei*, ein bläulich-weißes glänzendes, an der Luft durch Oxydation bald matt werdendes Schwermetall¹⁾ der Dichte 11,34 (Wasser = 1), löst sich leicht in Salpetersäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verändern dasselbe nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst es sogar beim Kochen nur langsam und in verhältnismäßig geringer Menge. In seinen Verbindungen tritt das Blei zwei- und vierwertig auf. Letzteres Verhalten entspricht seiner Stellung im periodischen System in der vierten, der Kohlenstoff-Familie. (Siehe Anhang.)

¹⁾ Die Metalle pflegt man nach ihrer *Dichte* (ihrem *spezifischen Gewicht*), die sich in den Grenzen 0,59 (bei Lithium) und 22,50 (bei Osmium) bewegt, in *Leichtmetalle* (Dichte < 5–6) und *Schwermetalle* (Dichte > 5–6) zu sondern. Diese Einteilung ist willkürlich, aber viel in Anwendung.

Als Typen seiner Verbindungen mögen dienen:

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ Bleihydroxyd	PbO Bleioxyd (Bleiglätte)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ Bleinitrat	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$ Bleiacetat (Bleizucker)
$\text{Pb}(\text{OH})_4$ Bleisanion	PbO_2 Bleisuperoxyd (Bleisuperoxyd)		PbO_2Ca_2 Calciumbleisuperoxyd (Bleisuperoxyd)

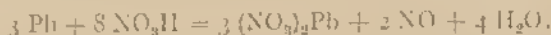
Blei und seine Verbindungen in der Heilkunde: Alle Verbindungen des Bleis sind giftig; sie spielen daher eine Rolle in der Toxikologie. In kleinen, an und für sich unschädlichen Mengen fortgesetzt aufgenommen (bei Arbeitern in Bleifarbenfabriken, Glashütten, Schrotgießereien usw.), verbleiben sie sehr lange im Organismus und führen so durch Kumulation zu verschiedenen bösartigen „Gewerbekrankheiten“.

In der Heilkunde wird *innerlich* das Bleiacetat $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$ (Plumbum acetatum), wegen seines süßen Geschmacks auch „*Bleizucker*“ genannt, zuweilen als zusammenziehendes Mittel angewendet. *Außerlich* dienen verschiedene Bleiverbindungen, das Bleioxyd, PbO , die *Itzhigith* (Plumbum oxydatum, Lithargyrum); das basische Bleikarbonat, das Bleiweiß (Versuch 13) (Plumbum carbonatum, Cerussa), weiter die wässrige Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat, *basisches Bleiacetat* (Liquor Plumbi subarctici, früher Aelium plumbi) sowie Verbindungen des Bleis mit Fettsäuren, *Pflaster* (Emplastrum Plumbi, Emplastrum Lithargyri) usw. zu mancherlei Zwecken. Insonderheit benutzt man die verschiedenen Verbindungen des Bleis auf Wundflächen als adstringierende und austrocknende Mittel, weil Bleiverbindungen mit Eiweißstoffen feste unlösliche Niederschläge bilden.

Bei den folgenden Reaktionen der einzelnen Stoffe sind die „richtigsten“, meist als „Identitätsreaktionen“ benutzten stets durch *Interpunkten* hervorgehoben.

Versuchsmaterial: Metallisches Blei, Pb.

Man löse ein Stückchen Bleimetall in einer Mischung gleicher Volumina konzentrierter Salpetersäure und Wasser unter Erwärmen auf. Es entwickelt sich Stickoxyd, bzw. Stickstoffdioxid (s. 19):

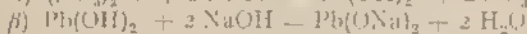
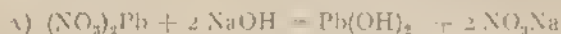


Die erhaltene fast neutrale *Bleinitratlösung* (sollte dieselbe zu viel freie Salpetersäure enthalten, so versetzt man sie vorsichtig tropfenweise mit Ammoniak, bis ein *schwacher* Niederschlag entsteht und filtriert) wird mit Wasser passend verdünnt und in gesonderten Teilen versetzt:

1. mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt schwarzes *Bleisulfid*, PbS , 11



- 12 2. mit Natriumhydroxyd. Es fällt zuerst ein weißer Niederschlag von Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, der bei weiterem Zusatz des Natriumhydroxyds im Überschuß des letzteren sich klar auflöst.



in der Lösung.

Das Bleihydroxyd spielt starken Basen (Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd) gegenüber die Rolle einer Säure, d. h. der *Wasserstoff* seiner Hydroxylgruppen läßt sich durch die Alkalimetalle ersetzen.



Hierdurch entstehen leichtlösliche salzartige Verbindungen ($\text{Pb}(\text{ONa})_2$, $\text{Pb}(\text{OK})_2$). Man bezeichnet sie als „*Alkaliplumbite*“, bleigsaure Salze, gegenüber den *Plumbaten*, den bleisuren Salzen. (Siehe S. 11 oben.)

- 13 3. mit Natriumkarbonat. Es fällt ein weißer Niederschlag von basischem Bleikarbonat von wechselnder Zusammensetzung.

Ein solches basisches Bleikarbonat, wie etwa von der Zusammensetzung $2 \text{CO}_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ist das technisch als Anstrichfarbe usw. angewendete Bleiveiß. Medizinische Verwendung siehe oben.

- 14 4. mit Salzsäure. Es fällt Bleichlorid, PbCl_2 , weiß, kristallin (s. 1).



- 15 Das Bleichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich. Obige Reaktion tritt daher in sehr verdünnten Bleisalzlösungen nicht ein.

Die Löslichkeit des Bleichlorids im Wasser nimmt aber mit steigender Temperatur ziemlich zu, deshalb läßt es, in passender Menge mit siedendem Wasser zusammengebracht, sich klar auflösen.

Man filtriere das in 14 gefällte Bleichlorid ab und erhitze eine nicht zu große Menge mit steigenden Wassermengen zum Sieden bis zur klaren Lösung. Beim allmählichen Erkalten kristallisiert dann das Bleichlorid zum großen Teil wieder in hübschen Kriställchen aus.

- 16 *5. mit verdünnter Schwefelsäure. Es fällt ein weißer, bei Zusatz eines Überschlusses von verdünnter Schwefelsäure fast unlöslicher Niederschlag von Bleisulfat, SO_4Pb .



Die Erklärung für die Wirkung des Überschusses der Schwefelsäure folgt später.

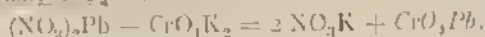
Die Reaktion mit Schwefelsäure ist für den Nachweis des Bleies ¹⁷ nützlich und sehr wichtig. Eine ganz analoge Fällung (SO_4Pb) geben allerdings auch Baryumsalze. Das Bleisulfat kann jedoch von dem Baryumsulfat, dem es sonst im Aussehen sehr ähnlich ist, durch seine Löslichkeit in basisch weinsaurem Ammonium leicht unterschieden werden.

Man übersättigt ein wenig einer Lösung von Weinsäure mit Ammoniak, so daß das Ammoniak durch den Geruch stark wahrnehmbar ist; in diese „basisch weinsaure Ammonium“ enthaltende Flüssigkeit trage man ein wenig des in Versuch 16 gewonnenen Bleisulfats, das man auf einem kleinen Filter abfiltriert hat, mittels eines Glasstabes ein und erwärme gelinde; es entsteht eine klare Lösung.

In dieser Lösung kann das vorhandene Blei durch einige Tropfen Schwefelammonium als schwarzes Bleisulfid gefällt oder durch Übersättigen der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wieder als weißes Bleisulfat abgeschieden und somit nachgewiesen werden.

Baryumsulfat löst sich beim Behandeln mit basisch weinsaurem Ammonium nicht auf.

*11. mit gelbem Kaliumchromat, CrO_4K_2 . Es fällt gelbes Blei- ¹⁸ chromat, CrO_4Pb ,



Das Bleichromat dient in der Technik unter dem Namen „Chromgelb“ als Malerfarbe. Es ist in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure aber, sowie in Kali- oder Natronlauge löslich. Man filtriert den Niederschlag ab und mache diese Löslichkeitsversuche mit gesonderten Anteilen des Niederschlags.

Allgemeines über Auflösung der Metalle, insbesondere die Auflösung in Salpetersäure.

Manche Metalle, wie Eisen, Zink, Aluminium, lösen sich leicht in 16 Säuren, unter starker Verdrängung des Wasserstoffes der betreffenden Säure, z. B.



Man nennt solche Metalle „unedle Metalle“.

Andere Metalle, wie Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber, zeigen aber ein viel geringeres Bestreben in die Salzform überzugehen und es bedarf dazu einer vorangehenden Oxydation des Metalls. Derartige Metalle werden als „edle“ Metalle bezeichnet.

Als Oxydations- und gleichzeitig Lösungsmittel dient in solchen Fällen meistens die Salpetersäure oder auch das „Königswasser“, eine Mischung von Salz- und Salpetersäure.

Allgemein geben bei solchen Oxydationen durch Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff ab; die Salpetersäure wird diesem Vorgange selbst „reduziert“, d. h. sie geht in ein Stickoxyd, das Stickoxyd, NO , über.



Der Vorgang der Lösung eines edlen Metalls, z. B. des Kupfers, läßt sich daher formal in zwei Reaktionsstufen zerlegen:

a) Oxydation des Metalls:



b) Lösung des Oxyds in der überschüssigen Salpetersäure zu Nitrat:



Der ganze, aus den beiden, in Wirklichkeit nacheinander, nicht nacheinander verlaufenden Reaktionsstufen sich zusammensetzende Vorgang wird daher durch die Kombination (Addition) von (1) und (2) ausgedrückt:



Das bei dieser Reaktion stets entstehende Stickoxyd NO ist an sich ein farbloses Gas; durch den Sauerstoff der Luft geht es aber sofort in rotes Stickstoffdixyd NO_2 über:



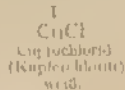
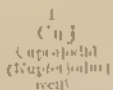
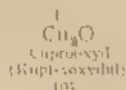
und aus diesem bestehen die roten Dämpfe, die wir stets bei solchen Oxydationen von Metallen durch Salpetersäure beobachten.

Kupfer [Cuprum]. Cu. 63.6.

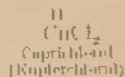
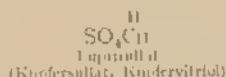
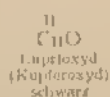
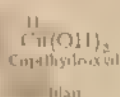
Vorkommen: Kupferglanz, Cu_2S ; Kupferkies, CuFeS_2 ; Bismutkupfererz, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$; Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ und andere.

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Kupfer, ein rotes, glänzendes Schwermetall der Dichte 8.95, von kristallinischem Gefüge, löst sich nicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; konzentrierte Schwefelsäure löst es langsam erst in der Hitze; das beste Lösungsmittel für Kupfer, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist Salpetersäure.

In seinen Verbindungen findet sich das Kupfer ein- und zweiwertig. Die Verbindungen des einwertigen Kupfers, die Cuproverbindungen, sind in Wasser unlöslich und, soweit sie salzartige Natur sind, von weißer Farbe:



Die zweiwertigen *Cuprierverbindungen* sind in Wasser oder schwachen Säuren leicht löslich, und zwar mit charakteristischer *blauer* Farbe.



Für die Analyse haben hauptsächlich die letzteren, die *Cuprierverbindungen*, Bedeutung.

Kupferverbindungen in der Heilkunde: Kupfersalze sind giftig, wenn auch in geringerem Grade, als man im täglichen Leben anzu nehmen pflegt. Medizinisch dient das *Kupfersulfat*, SO_4Cu , „*Kupfervitriol*“ (*Cuprum sulfuricum*), in speziellen Fällen zuweilen innerlich als Brechmittel. *Äußerlich* benutzt man das Kupfersulfat, in Lösung und in fester Form (Kupferstift), als Atznittel. Für diese Anwendung kommt der Umstand in Betracht, daß Kupfersalze mit dem Eiweiß der Schleimhäute außerordentlich feste chemische Verbindungen, unlösliche Kupferalbuminate bilden. Die Zahnheilkunde benutzt in ausgebreitetem Maße das metallische Kupfer, in Gemeinschaft mit Quecksilber als Kupferamalgam (s. S. 65, 66, 67), zum Füllen von Zahnhöhlen. Infolge der antiseptischen Wirkung der Kupferverbindungen hemmt diese Füllung erfahrungsgemäß sehr das Wiederauftreten von Caries.

Versuchsmaterial: *Krystallisiertes Kupfersulfat*, (*Kupfervitriol*) $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, oder *Kupfernitrat*, $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Man versetze eine Lösung des Salzes nach *passendem Verdünnen* 20 mit Wasser in gesonderten Teilen:

1. mit *metallischem Eisen*. Ein in die Lösung hineingestellter 21 blanker Eisennagel (langer Nagel) wird rot durch niedergeschlagenes *Kupfermetall*.



2. Man versetze die Kupferlösung mit überschüssigem *Natriumhydroxyd*. Es fällt *blaues Kupferhydroxyd*, Cu(OH)_2 ; beim Erhitzen zum Sieden verliert der Niederschlag Wasser und geht in *schwarzes Kupferoxyd*, CuO , über.



Aus einer mit Weinsäure oder weinsäuren Salzen versetzten Kupferlösung fällt *Natriumhydroxyd* kein *Kupferhydroxyd*. Es entsteht vielmehr eine *dunkle blau gefärbte* klare Lösung. (Vergleiche Lösung 257.) Vergleiche auch (61)

- 23 *3. *Ammoniak* zur Kupferlösung hinzugesetzt, fällt zuerst einen grünblauen Niederschlag von basischem Salz, der sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak im Überschuß desselben zu einer *tieftunkelblauen* Flüssigkeit auflöst. (61).

Die Reaktion ist sehr *empfindlich*, auch ganz kleine Kupfermengen werden dadurch angezeigt; sie ist auch *charakteristisch* für Kupfer, da kein anderes Metall (mit Ausschluß von Nickel, welches sich einigermaßen ähnlich verhält) mit Ammoniak eine derartige blaue Verbindung bildet.

- 24 4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus der sauren Kupferlösung sofort *schwarzes Kupfersulfid*, CuS .



Der gleiche Niederschlag wird hervorgebracht, wenn man die Säure der Kupferlösung mit Alkali oder Ammoniak fast völlig abstumpft und alsdann Schwefelammonium hinzusetzt.

Das Kupfersulfid ist in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löslich.

Silber [Argentum]. Ag. 107.9.

Vorkommen: Gediegen; *Silberglanz*, Ag_2S ; *Rotglitzerz*, Ag_3SbS_4 ; *lichtes Rotglitzerz*, Ag_4AsS_6 ; *Hornsilber*, AgCl . Weiter in geringer Menge in natürlichen Sulfiden, besonders im *Bleiglanz*, PbS .

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Silber, ein rein weißes Schwermetall von der Dichte 10.49, wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, konzentrierte Schwefelsäure greift es in der Siedhitze an. Leicht löst es sich in Salpetersäure.

Silber fungiert in seinen Verbindungen stets als *einwertiges* Element; es nähert sich darin den Alkalimetallen, in deren Familie, wenn auch in der Nebengruppe, es im periodischen System seinen Platz hat.



Silber und Silberverbindungen in der Heilkunde: Das in der Heilkunde wohl am häufigsten verwendete Silberpräparat ist das *Silbernitrat*, NO_3Ag (Argentum nitricum). Seine *innerliche* Verwendung ist beschränkt; um so öfter wird es *äusserlich* als energisches, aber nur oberflächlich wirkendes *Atzmittel* benutzt; sowohl als wässrige Lösung verschiedener Konzentration wie als feste Substanz in Form durch Schmelzen hergestellter Ätzzifte. (Nollenstein, Lapis infernalis oder kurzweg „Lapis“, oder als Lapis mitigatus: 1 Teil Argent. nitr. und 2 Teile Salpeter, Kalium nitricum.) Beim Atzen vereinigt sich das Silber des Silbernitrats mit den Eiweißstoffen zu unlöslichen schorffbildenden Silberalbuminaten, die freierwerdende Salpetersäure zerstört gleichzeitig die oberste Zellschicht.

Zu manchen Zwecken, wie zu Injektionen, wendet man öfters *organische Silberverbindungen* an, deren Lösungen weder durch Eiweiß noch durch die in den Körperflüssigkeiten stets vorkommenden Chloride gefällt werden (Versuch 29); z. B. Verbindungen des Silbers mit gewissen Eiweißstoffen (Protargolum) oder auch Salze des Silbers mit bestimmten organischen Säuren, Milchsäure, Citronensäure usw. Auch *metallisches Silber* in feinverteilterm Zustande, in *kolloidaler Lösung* (hierüber vgl. 113) (Argentum colloidal, Collargol) wird innerlich und äußerlich gebraucht.

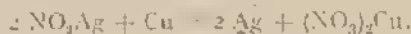
Alle Silberverbindungen töten in hohem Maße die Bakterien, sie wirken also gleichzeitig stark antiseptisch.

Das in der Zahnheilkunde vielfach als Füllmaterial verwendete *Silberamalgam* besteht, abgesehen vom Quecksilber, aus ca. 50–65 Teilen metallischem Silber und 50–35 Teilen Zinn, unter Umständen mit kleineren Zusätzen von Gold, Platin (Zink, Kupfer (s. S. 65, 66, 67)).

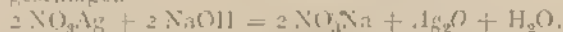
Versuchsmaterial: *Silbernitrat* (Höllenstein), NO_3Ag .

Aus einer verdünnten Silbernitratlösung (etwa 0,5 g Silbernitrat auf 50 cc Wasser) wird:

1. durch *metallisches Kupfer*, Einhängen eines Stückchens 25 blanken Kupferbleches, das *Silber metallisch* ausgefällt. Zugleich geht eine äquivalente Menge Kupfer in Lösung und die Flüssigkeit wird blau.



2. durch *Natronlauge* braunschwarzes *Silberoxyd*, Ag_2O , niedergeschlagen 26



das auch im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

3. durch *Ammoniak* nichts niedergeschlagen. 27

In *konzentrierten Silberlösungen* fällt durch Ammoniak bei vorsichtigem Zusatz der gleiche braunschwarze Niederschlag, *Silberoxyd*, Ag_2O , wie in 2, der sich dann aber im geringsten Überschuß von Ammoniak wieder völlig auflöst. (61)

Zu Silbersalzlösungen *gleichzeitig* Natron- oder Kalilauge und Ammoniak hinzubringen, oder eine ammoniaksalzhaltige Silberlösung mit Natron- oder Kalilauge zu versetzen, *muß sorgfältig vermieden* werden. Es kann dann das außerordentlich explosive *Bertholletsche Kallsilber* entstehen.

4. durch *Schwefelwasserstoff* sowohl wie durch *Schwefelammonium* 28 schwarzes *Silbersulfid*, Ag_2S , löslich in erwärmter Salpetersäure, niedergeschlagen.



- 29 *5. durch *Salzsäure* (oder auch jedes lösliche Chlorid, z. B. Chlornatrium) weißes, am Lichte sich violett färbendes unlösliches *Silberchlorid*, AgCl , gefällt.



Der weiße flockige, „käsige“ Chlorsilberniederschlag löst sich, wie man sich durch den Versuch überzeuge, *leicht* in *Ammoniak* und *kohlensaurem Ammonium*. Hierdurch läßt er sich von anderen ähnlichen Silberverbindungen unterscheiden und als Chlor-silber charakterisieren. Aus diesen ammoniakalischen Lösungen wird durch Übersättigen mit Salpetersäure wieder Silberchlorid ausgefällt.

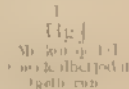
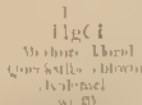
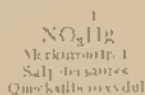
Diese sehr feine und charakteristische Reaktion auf Silber ist natürlich auch umgekehrt anwendbar: *Lösliche Silbersalze* sind *ihres spezifische Reagenz auf Chloride*.

Quecksilber [Hydrargyrum]. Hg. 200.6.

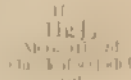
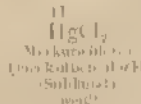
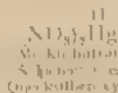
Vorkommen: Gediegen und in Verbindungen. Zinnober, HgS .

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges (Erstarrungspunkt 38.9°), silberweißes Schwermetall der Dichte 13.6, wird von *Salzsäure* und verdünnter *Schwefelsäure* nicht angegriffen. *Konzentrierte Schwefelsäure* löst es in der *Hitze*. *Salpetersäure* löst es, wenn sie *kalt* und nicht zu konzentriert angewendet wird und Quecksilbermetall im Überschuß bleibt, zu *Mercurinitrat*; heiße konzentrierte Salpetersäure zu *Mercurinitrat*. *Königswasser* ($\frac{3}{2}$) löst das Quecksilber zu *Mercurichlorid*.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen. In den *Mercurverbindungen*, auch *Quecksilberoxyverbindungen* genannt, fungiert es als *wertiges* Element.



In den *Mercurverbindungen*, auch *Quecksilberoxyverbindungen* genannt, tritt es als *wertiges* Element auf.



Quecksilber und seine Verbindungen in der Heilkunde: Das Quecksilber und seine Verbindungen tragen im allgemeinen ausgeprägten Giftcharakter; sie haben also große Bedeutung für die Toxikologie;

andererseits aber liefert das Quecksilber auch eine Reihe der wichtigsten Heilmittel für innerlichen wie äußerlichen Gebrauch.

Innerlich wird das feinzerteilte metallische Quecksilber, besonders in England und Amerika in Form der sog. „Blue pills“, als Abführmittel verwendet. In ausgedehntem Maße dient das infolge seiner Schwerlöslichkeit wenig giftige *Mercurchlorid*, HgCl (*Hydrargyrum chloratum*, Kalomel) (Versuch 31) als Laxans und Diuretikum; die Jodide des Quecksilbers, das gelbgrüne *Mercurjodid*, HgJ (*Hydrargyrum jodatatum*) und das brennendrote *Mercurijodid*, HgJ_2 (*Hydrargyrum bijodatatum*) (Versuch 37) benutzt man als Heilmittel gegen Syphilis. Zu dem gleichen Zweck werden auch verschiedene Salze des Quecksilbers mit organischen Säuren verwendet, besonders das in Wasser unlösliche *Hydrargyrum salicylicum* (ebenso wie Kalomel) in Form von öligen Aufschwemmungen zur intramuskulären Injektion (Depotwirkung).

Außerlich gebraucht man in Fett feinst zerteiltes *metallisches Quecksilber*, die graue Quecksilbersalbe (*Unguentum hydrargyri cinereum*) als wichtiges Heilmittel gegen Syphilis; gleichfalls *außerlich* gegen verschiedene Krankheiten dienen die oben bereits erwähnten beiden Jodide des Quecksilbers, ferner der „weiße Präzipitat“ (*Hydrargyrum praecipitatum album*) (siehe Versuch 35) und die Sauerstoffverbindung des Quecksilbers, das Quecksilberoxyd, HgO ; letzteres entweder in Form des aus Lösungen gefällten (siehe Versuch 36) gelben Oxyds (*Hydrargyrum oxydatum flavum*, *via humida paratum*) oder des auf trockene Weise dargestellten roten Oxyds (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*).

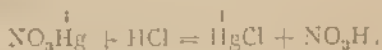
Die Quecksilberverbindungen, insonderheit das leichtlösliche *Mercurchlorid*, HgCl_2 (*Hydrargyrum bichloratum*; „Sublimat“), zeigen auch gegenüber *Mikroorganismen* große Giftigkeit und man verwendet daher in der medizinischen Praxis häufig Sublimatlösungen zur Desinfektion der Haut und mancher chirurgischer Gebrauchsgegenstände.

Versuchsmaterial: *Mercuronitrat*, $\text{NO}_3\overset{1}{\text{Hg}}$

30

a) Reaktionen der Merkurverbindungen.

- *1. Ein wenig der stark verdünnten Lösung von *Mercuronitrat* 31 wird mit etwas *Salzsäure* versetzt. Es fällt ein weißer, in verdünnter Säure unlöslicher Niederschlag von *Mercurchlorid* (Quecksilberchlorid, Kalomel).



2. *Ammoniak* fällt aus der Lösung einen schwarzen Nieder- 32 schlag, der aus einer Amidverbindung des Quecksilbers (siehe 35) besteht, gemengt mit *metallischem Quecksilber*, das die dunkle Farbe hervorruft.

Der schwarze Niederschlag diente früher unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemannii* als Heilmittel.

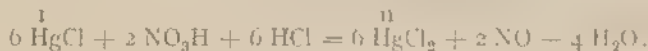
- 32a 3. Natriumhydruyde fällt schwarzes *Merkuuroxyd* (Quecksilberoxydul).



- 33 *Überführung des Merkuronitrats in Merkurichlorid.*

Eine Lösung von *Merkuronitrat* wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt hierdurch zunächst unlösliches weißes *Merkuorchlorid* (31). Dann erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag und fügt gegebenenfalls zu der heißen Mischung *tropfenweise* allmählich etwas Salpetersäure, bis der Niederschlag verschwunden und die Flüssigkeit klar geworden ist.

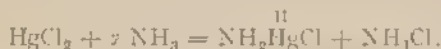
Das unlösliche *Merkuorchlorid* ist jetzt durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in das leichtlösliche *Merkurichlorid* (Sublimat) umgewandelt worden, das Quecksilber ist demnach aus dem *Merkurozustand* in den *Merkurizustand* übergegangen.



b) *Reaktionen der Merkurverbindungen.*

- 34 1. Salzsäure bringt, im Gegensatz zu den Merkurverbindungen, der Löslichkeit des Merkurichlorids wegen, in Lösungen von Merkurverbindungen, z. B. *Merkuronitrat*, $(\text{NO}_3)_2\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$ keinen Niederschlag hervor.

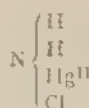
- 35 2. Ammoniak fällt aus der Lösung von Merkurichlorid einen weißen Niederschlag einer *Amidverbindung*, den sog. „weißen Präzipitat“.



Dieser Amidniederschlag ist ein Analogon des Chlorammoniums, nur enthält er anstelle zweier H-Atome ein zweiwertiges Quecksilberatom in der Molekel.



Chlorammonium



„Weißer Präzipitat“

Anwendung als Arzneimittel zum äußerlichen Gebrauch siehe oben.

3. Natriumhydroxyd fällt zuerst einen bräunlichen Niederschlag eines basischen Salzes; bei Zusatz von weiterem Natriumhydroxyd und gelindem Erwärmen entsteht gelbes Quecksilberoxyd.



4. Kaliumjodid erzeugt bei vorsichtigem tropfenweisen Zusatz ein schön scharlachroten Niederschlag von Quecksilberjodid, HgJ_2 .



Ein Überschuß des Kaliumjodids löst sofort den Niederschlag wieder auf zu einer gelblichen klaren Flüssigkeit. Diese enthält lösliche Verbindungen von Kaliumjodid mit Quecksilberjodid „komplexer“ Natur (61), z. B. $\text{K}_2 [\text{HgJ}_4]$. Vgl. hierzu *Neflers Reagens* (151).

c) Reaktionen des Quecksilbers, welche von beiden Oxydationsstufen gleichmäßig gegeben werden.

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen schwarzes Quecksilbersulfid.



Bei ungenügender Zugabe von H_2S fällt nicht ein schwarzer Niederschlag, sondern ein weißer oder gelber, der durch mehr H_2S über braun in schwarz übergeht. Diese Zwischenprodukte sind Verbindungen von HgS mit HgCl_2 von wechselnder Zusammensetzung, Quecksilberchlorosulfide, der gelbe wahrscheinlich $2 \text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$. Man verwende daher bei der Reaktion starkes Schwefelwasserstoffwasser oder leiste, besser noch, H_2S -Gas ein.

Der aus Merkurverbindungen durch H_2S bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fallende Niederschlag hat genau das gleiche Aussehen wie der aus Merkurverbindungen, in Wirklichkeit ist es in diesem Falle aber kein reines HgS , sondern eine Menge von schwarzem Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber. Ein der Merkurstufe entsprechendes Merkursulfid, Hg_2S , ist anscheinend nicht existenzfähig.



Das reine Merkursulfid, Hg_2S (aus Merkurverbindungen), ist in Salpetersäure nicht löslich. Es unterscheidet sich dadurch von sämtlichen anderen Sulfidniederschlägen der ganzen Gruppe.

Wohl löst es sich in Königswasser.

Man filtriere den Niederschlag ab, wische aus und mache damit diese heulen Lösungsversuche.

Königswasser.

- 39) Unter dem Namen „Königswasser“ versteht man ein Gemisch von einem Teil konzentrierter Salpetersäure mit zwei bis vier Teilen konzentrierter Salzsäure. Dieses Gemisch dient uns in der Analyse häufig als stärkstes Lösungsmittel, um Metallverbindungen in Lösung zu bringen, oder auch freie Metalle, die, wie Platin und Gold („König der Metalle“), durch andere Säuren nicht angegriffen werden.

Die starke Lösungskraft des Königswassers erklärt sich daraus, daß beim Lösungsakte, zum Teil auch schon im Königswasser allein, die beiden Säuren so aufeinander wirken, daß freies Chlor entsteht. Dieses Halogen aber erweist sich, besonders im Entstehungszustande, gegen zu lösende Metalle oder Metallverbindungen erfahrungsgemäß sehr aktiv.

Einen durch Königswasser vermittelten Lösungsakt können wir daher allgemein in zwei Reaktionsphasen zerlegen



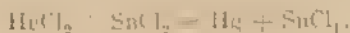
- 40) *2. Kupferblech, in eine Quecksilberlösung eingetaucht, überzieht sich, so weit es eingetaucht ist, mit einer grauweißen Schicht von metallischem Quecksilber. Begrunder Quecksilbernachweis.



- 41) *3. Stannochlorid, SnCl_2 , erzeugt in jedem Falle einen Niederschlag. In den Merkurverbindungen einen grauen von metallischem Quecksilber.



In den Merkurverbindungen zunächst einen weißen von Kalomel Hg_2Cl_2 , der jedoch beim Überschuß von Stannochlorid gleichfalls in den grauen des metallischen Quecksilbers übergeht.



42

Wismut [Bismutum]. Bi. 208.0.

Vorkommen: Gediegen; Wismutglanz, Bi_2S_3 ; Wismutocker, Bi_2O_3 .

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Wismut, rotlich weiß, spröde kristallinisch, von der Dichte 9,78, ist leicht löslich in Salpetersäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es nicht, konzentrierte Schwefelsäure löst nur in der Hitze.

Wismut begegnet uns in der Analyse stets als *dreiwertiges* Element.



Wismutverbindungen in der Heilkunde: Die Verbindungen des Wismuts können, wenn auch im allgemeinen harmlos, in größerer Menge doch giftig sein. Das am häufigsten gebräuchteste Salz des Wismuts ist das *basische Wismutnitrat*, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (Bismutium subnitricum, früher auch *Magisterium Bismuti* genannt) (siehe Versuch 43). *Innerlich* wird es bei Magen- und Darmleiden verwendet, *äußerlich* auf Wunden als *Adstringens*.

Häufig zieht man zur *Wundbehandlung* auch Verbindungen des Wismuts mit *Gallussäure* (*Bismutum subgallicum*, *Dermatol*), oder mit *Tribromphenol* (über dieses siehe 237, 241) (*Bismutum tribromphenolicum*, *Nerofom*) nsw. heran, wo sich dann der Wirkung des Wismuts noch die antiseptische der Benzolabkömmlinge hinzugesellt.

Versuchsmaterial: Kristallisiertes *Wismutnitrat*, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$.

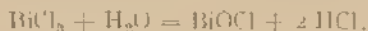
1. Man bringe einige Kristalle des Salzes in einen trockenen 43 Reagenzylinder und übergieße dieselben mit viel Wasser. Es entsteht ein weißer Niederschlag, *basisches Wismutnitrat*, (s. oben) während ein Teil des Wismuts in Lösung bleibt.



Die Bildung unlöslicher basischer Salze beim Verdünnen mit viel Wasser ist für die Wismutsalze charakteristisch; sie vollzieht sich allerdings in dieser Gruppe auch bei einzelnen Quecksilbersalzen, jedoch in viel geringerem Maße.

Beim *Nitrat* des Wismuts wird aber *nicht alles* Wismut ausgefällt, *wohl hingegen beim Chlorid*. Zum Nachweis des Wismuts in kleineren Mengen ist daher der Zusatz eines Chlorids notwendig.

- *2. Man bringe einige Kristalle des $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$ in ein Becherglas, 44 löse dieselben in 10–15 Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure und *verdünn stark mit Wasser*. Die Flüssigkeit bleibt klar, da die Fällung durch die Salpetersäure verzögert wird. Dann setze man irgendein Chlorid, etwa einige Tropfen Chloratrium- oder Chlorammoniumlösung hinzu; sofort wird, *eventuell nach weiterem Verdünnen*, das gesamte Wismut als *Wismutoxychlorid*, *Bismutylechlorid*, BiOCl , ausfallen.



Das gefällte Wismutoxychlorid ist ein *basisches* Salz, obgleich es seiner Formel nach kein Hydroxyl enthält, (Über basische Salze

vgl. 8.) Im ersten Augenblick der Fällung wird wirklich $\text{Bi(OH)}^{\text{III}}$ entstehen, dies geht aber unter einfacher Wasserabspaltung bald in BiCl^{O} über.

Den ganzen Vorgang der Zersetzung des neutralen Wismutsalzes durch Wasser in *freie Säure* und *freie Base* bzw. in ein *basisches Salz*, bezeichnet man als *Hydrolyse* des Salzes. Genaueres hierüber 120.

- 45 3. Schwefelwasserstoff sowie Schwefelammonium fällen schwarzbraunes Wismutsulfid, Bi_2S_3 .
- 46 4. Natronlauge sowie Ammoniak schlagen weißes, im Überschuß des Fällungsmittels unlösliches Wismuthydroxyd, Bi(OH)_3 , nieder.
- 47 *5. Natriumstannit reduziert Wismutsalze zu Metall. Man verdünne einige cc Stannochloridlösung mit etwa 50 cc Wasser und setze unter Umrühren so lange Natronlauge hinzu, bis der zuerst entstehende weiße Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Flüssigkeit enthält jetzt Natriumstannit $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{ONa})_2$ (einen dem Natriumphosphit (12) ganz analogen Körper). Man setze ihr einige Tropfen der Wismutsalzlösung hinzu; es fällt sofort schwarzes metallisches Wismut.



Diese sehr empfindliche und elegante Reaktion (vgl. dazu 258) beruht auf der großen Neigung des zweiwertigen Zinns, in seinen Lösungen aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen. So geht in

diesem Falle das Natriumstannit $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{ONa})_2$ in das Natriumstannat $\text{SnO}^{\text{IV}}(\text{ONa})_2$ über.

Den dazu notwendigen Sauerstoff entzieht es dem Wismuthydroxyd.

Analog entzog das Stannochlorid, SnCl_2 , in Versuch 4c dem Merkurichlorid, HgCl_2 , das Chlor, um dabei selbst in, vierwertiges Zinn enthaltendes, Stannichlorid, SnCl_4 , überzugehen.

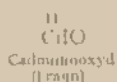
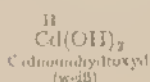
Cadmium. Cd. 112,4.

Vorkommen: Nicht sehr reichlich; Begleiter des Zinks in der *Zinkblende*, ZnS und dem *Gahnei*, CO_3Zn ; *Greenockit*, CdS .

Allgemein chemisches Verhalten: Das metallische Cadmium, weiß, biegsam, kristallinisch, von der Dichte 8,6, ist leichter löslich in Säuren als die anderen Glieder der Gruppe; schon verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es langsam. Salpetersäure löst es sehr rasch.

Das Cadmium zeigt in seinen Reaktionen manche Ähnlichkeiten mit dem Zink, mit dem es im periodischen System in derselben Familie und Gruppe zusammensteht und womit es meist in der Natur vergesellschaftet vorkommt.

In seinen Salzen tritt es als stets *zweiwertiges* Element auf.



Versuchsmaterial: *Cadmiumsulfat*.



Eine Lösung des Salzes versetze man in gesonderten Teilen:

1. mit *Natron* oder *Kalilauge*. Es entsteht ein weißer, im $\frac{1}{8}$ Überschuß der Lauge unlöslicher (Unterschied von Zink, siehe 115) Niederschlag von *Cadmiumhydroxyd*.



2. mit *Ammoniak*. Es fällt ebenfalls zuerst weißes Cadmiumhydroxyd, das sich dann aber im Überschuß des Ammoniaks wieder auflöst.

- * 3. mit *Schwefelwasserstoffwasser* sowie mit Schwefelammonium. 50 Hierdurch wird *gelbes Cadmiumsulfid*, CdS , gefällt.



Der gelbe Niederschlag ist in verdünnten Säuren nicht löslich, wohl jedoch in stärkeren Säuren. Aus stark sauren Cadmiumsalzlösungen gelangt daher durch Schwefelwasserstoff gar kein Cadmiumsulfid zur Ausscheidung.

Die *gelbe* Farbe des Sulfids ist für Cadmium charakteristisch, denn neben ihm wird nur noch Arsen durch Schwefelwasserstoff in gleicher Weise gelb gefällt. Die Unterscheidung beider gelber Niederschläge ist leicht. Denn das Cadmiumsulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, während das Arsensulfid sich leicht in Schwefelammonium auflöst. (Siehe 66.)

5: Über den Zustand der Elektrolyte (Salze, Säuren, Basen) in wässrigen Lösungen.

Im vorhergehenden haben wir für die Reaktionen der Glieder der Kupfergruppe einmal als Versuchsmaterial das Sulfat, einmal das Chlorid, einmal das Nitrat des betreffenden Metalls benutzt. Wir durften so verfahren auf Grund folgender fundamentaler Tatsache.

Kombiniert man die einzelnen Basen mit den einzelnen Säuren zu den verschiedensten Arten von Salzen, so findet man, daß hierdurch *nicht etwa gleichzeitig* auch eine entsprechende *Mannigfaltigkeit der Reaktionen* hervorgerufen wird. Für die Reaktionen eines Metalls ist es gleichgültig, ob es sich in Form des Nitrats, Chlorids, Sulfats usw. in Lösung befindet, für die Reaktionen auf eine Säure, beispielsweise Salzsäure, ist es gleichgültig, ob sie in der Lösung als freie Säure oder in Form ihres Natrium-, Baryum-, Zink- usw. Salzes vorliegt. *Die Bestandteile der Salze sind in wässriger Lösung in ihren Reaktionen voneinander unabhängig.*

Diese Tatsache ist empirisch seit langer Zeit beobachtet und in der Analyse immer benutzt worden. Sie allein hätte schon zu der Auffassung führen können, daß die *Bestandteile der Salze in wässrigen Lösungen tatsächlich voneinander getrennt* bestanden. Diesen Schritt hat man jedoch erst getan, als Beobachtungen auf anderem Gebiete, insbesondere dem der elektrischen Leitfähigkeit, dazu drängten. Diese Auffassung ist niedergelegt in der von Arrhenius (1887) aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Die nur die Chemie, auch für die analytische, sehr wichtig gewordene Arrheniussche Theorie nimmt an, daß alle Elektrolyte — d. h. alle den Strom unter eigener Zersetzung leitende Substanzen — also auch zunächst die Salzmolekeln, in wässriger Lösung *bereits durch den Lösungsakt, schon vor dem Stromdurchgang*, zu einem gewissen, unter Umständen weit überwiegenden Teile in *Teilmolekeln* gespalten, dissoziiert sind.

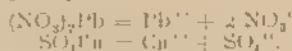
Nur diese Teilmolekeln besorgen den Durchgang des elektrischen Stromes durch die Salzlösung, die Leitung der Elektrizität; sie führen, da sie zugleich mit der Elektrizität *wandern*, schon lange (seit Faraday) den Namen „Ionen“. Das mit der positiven Elektrizität zur Kathode wandernde Metallion heißt allgemein *Kation*, ein mit der negativen Elektrizität zur Anode wanderndes Säureion heißt allgemein ein *Anion*.

Beiden Arten von Ionen teilt man elektrische Ladungen zu, dem Kation positive, dem Anion negative. Die *Einheit der Elektrizität*, die solcherweise an ein Kation gebunden ist, bezeichnet man mit dem + Zeichen oder einem Punkt ⁺, die an ein Anion gebundene mit einem — Zeichen oder einem Strich ⁻. Die *Anzahl der Elektrizitätseinheiten*, die ein Ion aufnehmen kann, entspricht dem chemischen Wert, der *Valenz* des betreffenden Salzbestandteiles, also der Wirksamkeit des Metalls bzw. der Basizität des Säurerestes.

Nach dieser Theorie wären also in einer wässrigen *Salzlösung*, beispielsweise von Natriumchlorid, NaCl , nur wenige Molekeln NaCl vorhanden, in der Hauptsache vielmehr deren Zerfallsprodukte;

das Kation Na^+ oder Na' und das Anion Cl^- oder Cl' .

In anderen Salzlösungen spielen sich die analogen Zertallvorgänge ab, z. B.

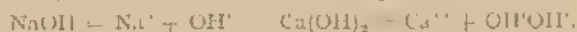


Von *Säuren* und *Basen* gilt Analoges wie von den Salzen. Auch sie zerfallen in Kationen und Anionen, aber, im Gegensatz zu der Mannigfaltigkeit bei den Salzen, finden wir bei allen Säuren das gleiche Kation, bei allen Basen das gleiche Anion.

Das *allen Säuren* Gemeinsame und für alle Säuren Charakteristische ist, daß sie in wässriger Lösung das *positive einwertige Wasserstoffion*, H^+ , abspalten.



Das Charakteristische für *alle Basen* ist das *negative einwertige Hydroxylion*, OH^- , das von ihnen in ihre wässrige Lösung gesandt wird.



Eine *Neutralisation* zwischen gelöster Salzsäure und gelöstem Natriumhydroxyd nach der Gleichung



ist also, wie das Schema



zeigt, nicht eine Salzbildung, sondern allgemein lediglich eine *Wasserbildung*. Denn sie ist nach obiger Theorie eine Vereinigung des Hydroxylions der Base mit dem Wasserstoffion der Säure. Die übrigen Ionen, in unserem Falle Na^+ und Cl^- , bleiben ja, vor und nach der Reaktion, unverändert und voneinander gesondert in der Lösung bestehen.

Wieviel im Einzelfalle von den Molekeln der Elektrolyte in Ionen zerfällt, wieviel als geschlossene Molekeln übrig bleibt, hängt zunächst von der Verdünnung der Lösung ab, mit steigender Verdünnung steigt auch der Zerfallsgrad, der „*Grad der elektrolytischen Dissoziation*“ für eine und dieselbe Substanz.

Weiter aber hängt der Dissoziationsgrad, die Höhe des Zerfalls in Ionen, der Grad der „*Ionisation*“, wie man sich auszudrücken pflegt, von der *Natur des Elektrolyten* ab. Im allgemeinen sind die neutralen Salze der Metalle der Alkalien, der Erdalkalimetalle und auch der meisten Schwermetalle als in *recht hohem Grade*, bei den Alkalisalzen bis zu 100% ansteigend, *dissoziiert* anzusehen.

Sehr große Verschiedenheiten im elektrolytischen Dissoziationsgrad finden wir aber bei *Basen* und *Säuren*.

Manche Säuren oder Basen sind in ihrer wässrigen Lösung fast vollständig in ihre Ionen zerfallen, sie spalten also viel H^+ bzw. OH^- ab. Solche nennen wir starke Säuren bzw. Basen, z. B. NO_3H , HCl , KOH , $NaOH$, $Bu(OH)_3$. Bei manchen ist aber dieser Zerfall in wässriger Lösung schwach, wie bei Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Ammoniak. Solche nennen wir schwache Säuren bzw. Basen.

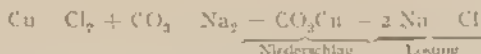
- 54 Die „Neutralisation“, die ja nach dem oben Gesagten nur eine Wasserbildung aus Hydroxylion und Wasserstoffion darstellen soll, erstreckt sich aber im Falle einer schwachen Säure oder Base nicht etwa nur auf die wenigen, in der Lösung der Säure oder Base vorhandenen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen.

Zunächst werden allerdings bei solchen wenig dissoziierten Säuren bzw. Basen die vorhandenen freien Ionen aufeinander reagieren. In dem Maße, wie diese unter Wasserlösung verschwinden, spalten sich aber aus den bis dahin unzerfallenen Säure- bzw. Basenmolekülen neue Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen ab. Auch diese verfallen dann der Neutralisation und so setzt sich das Spiel fort, bis schließlich die Neutralisation völlig sich vollzogen hat, genau wie bei starken Säuren bzw. Basen.

- 55 Zwischen diesen Ionen der wässrigen Elektrolytlösungen spielen sich nun die in der Analyse angewendeten Reaktionen in den meisten Fällen ab, und wir können den Satz aussprechen:

Die Reaktionen der analytischen Chemie sind in der Regel Ionenreaktionen. Bezeichnen wir beispielsweise einen chemischen Vorgang kurzweg als Reaktion „auf Kupfer, Blei usw.“, so heißt dies, es ist eine Reaktion auf Kupferion, Bleiion usw.

- 56 Dieser Sachlage kann man auch äußerlich durch die Schreibweise der Reaktionsgleichungen Ausdruck geben. — Beispielsweise sind bei der nach dem Schema



verlaufenden Reaktion, wie die Vertikalstriche links andeuten, zunächst die vier Ionenarten Cu^{++} , Cl^- , Na^+ und CO_3^{--} im System vorfinden. Für die Reaktion in Betracht kommen jedoch nur die beiden Arten Cu^{++} und CO_3^{--} . Denn die Arten Na^+ und Cl^- finden sich gemäß der Theorie vor und nach der Reaktion unverändert vor. Sie können auch tatsächlich, in gewissen Grenzen, ohne Schaden für den Verlauf der Reaktion durch andere, K^+ , Li^+ bzw. NO_3^+ , SO_4^{--} usw. ersetzt werden.

Sieht man also von diesen für den Vorgang gewissermaßen nebensächlichen Ionenarten ab, so läßt er sich durch eine sogenannte

„Iongleichung“

in folgender Weise ausdrücken:



Solche Ionengleichungen sind im allgemeinen einfacher und übersichtlicher als die gewöhnlichen vollständigen Reaktionsschemata. Für den Anfänger ist es aber notwendig, in *beide* Arten der Darstellung sich einzuarbeiten; beide sollen daher im folgenden berücksichtigt werden.

Richtung der in einem System mehrerer Ionenarten eintretenden Reaktionen.

Es fragt sich endlich, *wann* *dann* in einem chemischen System, ⁵⁷ das verschiedene Ionenarten enthält, eine chemische Reaktion eintritt? Hier unterscheiden wir zwei Fälle.

1. Sind in einem chemischen System Ionenarten vereinigt, aus denen sich ein gasförmiger oder schwerlöslicher Körper bilden kann, der infolge dieser seiner Eigenschaften aus dem System ausscheidet, so tritt die Reaktion *nach dieser Richtung hin* ein. Als Beispiel diene die eben angeführte Bildung von Kupferkarbonat aus Cu^{++} , Cl^- , Na^+ und CO_3^{--} und die zahlreichen Fällungs- usw. Vorgänge der analytischen Chemie.

2. Finden sich in einem chemischen System Ionenarten vor, aus denen sich ein Körper bilden kann, der *gar nicht dissoziiert* ist oder *weniger als die Körper*, aus denen das System ursprünglich zusammengesetzt ist, so erfolgt, auch ohne daß eine Ausscheidung aus dem System stattfindet, die Bildung dieses Körpers. Es besteht die Tendenz zur Bildung undissoziierter oder weniger dissoziierter Verbindungen. Ein Beispiel hierfür ist der oben besprochene Neutralisationsvorgang, bei dem aus den Ionenarten OH^- und H^+ die *praktisch gar nicht dissoziierte Molekel* H_2O hervorgeht.

Auf diese zwei Fälle lassen, in Verbindung mit Komplexbildung (58), fast alle in Lösungen eintretende Reaktionen der analytischen Chemie sich zurückführen.

Komplexbildung.

58

Störungen der analytischen Reaktionen durch Zusatzsubstanzen.

Als Korollar zu dem oben unter 55 aufgestellten Satze ergibt sich ohne weiteres:

Sind in einer Lösung eines Körpers Ionen desselben *nicht* vorhanden, so können in der Lösung auch die Reaktionen auf dieses Ion nicht eintreten.

Umgekehrt folgt hieraus:

Treten in der Lösung einer Ionenart, also z. B. eines Salzes, nach dem Zusatz einer anderen Substanz, die Reaktionen auf diese Ionenart nicht mehr ein, so ist nach dem Zusatz die betreffende Ionenart nicht mehr vorhanden, sie ist also durch die zugesetzte Substanz zum Verschwinden gebracht worden.

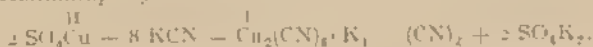
Derartige „Störungen“ der Reaktionen durch eine zugesetzte Substanz finden sich überall in der Analyse.

59 Versuche über den Einfluß der Komplexbildung auf die Reaktionen der Körper.

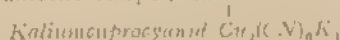
Man versetze eine Kupfersulfatlösung mit Kaliumcyanidlösung.

Es entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Cyankalium völlig auflöst. Hierbei verschwindet zugleich die blaue Farbe des Kupfers und in der erhaltenen fast farblosen Flüssigkeit rufen, wie man sich durch Versuche überzeuge, weder NaOH (Versuch 22) bzw. H_2S (Versuch 24) einen Niederschlag, noch Ammoniak (Versuch 23) eine blaue Färbung hervor.

Die Reaktion verläuft so, daß das Kupfer, unter gleichzeitigem Übergang aus dem zweiwertigen in den einwertigen Zustand, zunächst das unlösliche Cuprocyanid, $Cu_2(CN)_2$, bildet, welches dann mit dem weiter zugesetzten überschüssigen Kaliumcyanid zu dem löslichen Kaliumcuprocyanid zusammentritt,



Dieser neuentstandene Körper, das



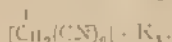
läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit in Form gut ausgebildeter farblos-er Kristalle isolieren. Eine genaue Untersuchung dieser Verbindung auf physikalisch-chemischem Wege hat ergeben, daß dieselbe in wässriger Lösung zwei Ionenarten liefert:

als Kation: $4 K^+$, als Anion: $Cu_2(CN)_6^{4-}$

daß sie also angesehen werden kann als das Kaliumsalz einer Cuprocyanwasserstoffsäure, $Cu_2(CN)_6H_4$.

Das Kupferion hat sich also mit dem Cyanion zu einem Komplex mehrerer Elementarionen vereinigt und ein solches Ion wird bezeichnet als „komplexes Ion“. In diesem neuen komplexen Ion ist allerdings das elementar Kupfer noch erhalten, aber nicht mehr das Ion Cu^{2+} . Im Gegenteil, das positive Ion, das Kation Cu^+ oder Cu^{+} der gewöhnlichen Kupferlösungen ist durch die Komplexbildung in den Zustand eines negativen Ions, des vierwertigen Anions $Cu_2(CN)_6^{4-}$ übergegangen.

60 Eine derartige Komplexbildung deutet man sehr praktisch in der Formel der Verbindung durch eine eckige Klammer an, also



Es versteht sich leicht, daß nach einer so eingreifenden Änderung des Zustandes des Metalls, nachdem also in der Lösung jetzt gar kein Kupferion mehr enthalten ist, auch die Reaktionen auf Kupferion nicht mehr anschlagen.

Analoge komplexe Cyanverbindungen (vgl. auch 101) entstehen gleichfalls durch Zusatz von Kaliumcyanidlösung zu den Salzlösungen der anderen Metalle Cadmium, Quecksilber und Silber. Die Körper



sind bekannt und isoliert. Aber in diesen Fällen sind die komplexen Verbindungen nicht ganz so fest oder so beständig wie beim Kupfer, eine Anzahl von Reaktionen bleibt bei ihnen allerdings aus, aber es ist beispielsweise bei allen doch noch immer genug Cd^{++} , Ag^+ , Hg^{++} in der Komplexsalzlösung, daß die empfindliche Schwefelwasserstoffreaktion auf diese Ionen sich ausbilden kann.

Komplexe Körper, bei denen durch die stattgehabte Komplexbildung die Reaktionen der ursprünglichen Komponenten gar nicht mehr auftreten, pflegt man als „stark komplex“ zu bezeichnen, solche, bei denen einzelne dieser Reaktionen sich noch beobachten lassen, als „weniger stark“ bzw. als „schwach komplex“.

Versuch über die Benutzung der Komplexbildung zur analytischen Trennung zweier Körper.

Die Komplexbildung bzw. die Verschiedenheiten im Komplexitäts-⁶¹grad sind für die analytische Chemie von größter Wichtigkeit; ihre Benützung ermöglicht häufig bequeme Trennungen der Elemente voneinander.

Eine gemischte Lösung von *Kupfersulfat* und *Cadmiumsulfat* teilt man in zwei Teile. Zu dem einen gebe man so lange Kaliumcyanidlösung, KCN, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. In beide Lösungen leitet man dann Schwefelwasserstoffgas.

Aus der ursprünglichen Lösung fällt ein schwarzer Niederschlag, ein Gemisch des schwarzen CuS und des gelben CdS . Aus der mit Kaliumcyanid versetzten Lösung fällt hingegen lediglich das Cadmium als gelber Niederschlag, CdS , vollständig aus, das ganze Kupfer hingegen bleibt als komplexes Kaliumcyanid, das von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, in Lösung.

Man filtriere das Cadmiumsulfid ab. Man hat so das Cadmium vom Kupfer, das in der abfiltrierten Lösung vorhanden ist, leicht und vollständig getrennt.

Solche Komplexbildungen werden aber nicht bloß durch die Cyangruppe hervorgerufen. Schon bei den früheren Reaktionen haben wir mehrmals deren beobachtet, ohne besonders darauf hinzuweisen. — So fallen aus Kupfer-, Silber-, Cadmiumsalzen durch Natriumhydroxyd, NaOH , die unlöslichen Hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ usw.; durch das ganz analoge Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , entsteht jedoch kein Niederschlag, bzw. das zuerst gefällte Hydroxyd löst sich in dem Überschuß des Ammoniaks (vgl. 23, 27, 46). Es beruht dies auf der Bildung von komplexen Verbindungen mit Ammoniak, beim Kupfer z. B. von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4$.

Ebenso erklärt sich die Löslichkeit des unlöslichen Bleisulfats in weinsäurem Ammon (17) auf gleiche Weise, durch die Entstehung eines löslichen *Bleisäureammoniumkomplexes*, die Löslichkeit des unlöslichen Kupferhydroxyds $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in alkalischer Weinsäurelösung (22, 237) durch die Entstehung eines löslichen *Kupferweinsäurekomplexes*.

II. Arsengruppe (As, Sb, Sn).

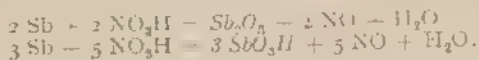
Die Elemente dieser Gruppe sind analytisch dadurch charakterisiert, daß ihre in Wasser unlöslichen Sulfide in Lösungen alkalischer Schwefelmetalle [Ammonsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Natriumsulfid, Na_2S , usw.] sich auflösen.

Da die Sulfide der Elemente der *Kupfergruppe* sich in Ammonsulfid *nicht* auflösen, so ermöglicht dieses Verhalten eine *Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe*. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der ganzen Analyse. Näheres über die Vorgänge hierbei am Schlusse des Abschnittes.

Antimon [Stibium]. Sb, 120,2.

Vorkommen: *Grünspießglanz* (Antimonglanz) Sb_2S_3 ; in Sulfiden anderer Metalle; in *Fahlerzen* gleichzeitig mit S und As.

Allgemein chemisches Verhalten: Antimon, in der gewöhnlichen „metallischen“ Form den Metallen sehr ähnlich, silberweiß, spröde, kristallinisch, von der Dichte 6,62, wird von Salpetersäure, je nach Menge und Konzentration derselben, in unlösliches weißes Antimontrioxyd oder, bei weiterer Oxydation, in die ebenfalls unlösliche weiße Metantimonsäure verwandelt:



Salzsäure greift Antimon nicht an. Königswasser löst es zu Antimonpentachlorid, bzw. Antimonsäure.

Antimon fungiert in seinen Verbindungen in zwei Wertigkeitsstufen, als *dreiwertiges* und *fünfwertiges* Element. Die Verbindungen erster Art leiten sich vom Antimontrioxyd bzw. Antimontrichlorid, die der zweiten vom Antimonpentoxyd bzw. Antimonpentachlorid ab. Das Antimontrioxyd ist das Anhydrid einer *sehr schwachen Säure*; gegenüber starken Säuren verhält es sich sogar wie eine Base, es bildet Salze mit denselben.

Auf den Verlauf der gewöhnlichen analytischen Reaktionen ist es ohne Einfluß, in welcher Wertigkeitsstufe das Antimon vorhanden ist.

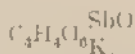
III	III	III Cl	V	V	V O ₂	V
SbCl_3	Sb_2O_3	SbOH	SbCl_5	Sb_2O_5	SbOH	Sb_2S_5
Antimontrichlorid	Antimontrioxyd	Metantimonische Säure	Antimonpentachlorid	Antimonpentoxyd	Metantimonsäure	Antimonpentasulfid
Antimonchlorür	Antimontrioxyd, Antimontrioxydhydrat			Antimonpentaoxydhydrat		

Antimonverbindungen in der Heilkunde: Antimonverbindungen waren im Mittelalter als Arzneimittel hochgeschätzt; Basilins

Valentinus schrieb gegen Ende des 15. Jahrhunderts einen eigenen Traktat (*Currus triumphalis Antimonii*) zu ihrem Preise, und bis zum Ende des 18. Jahrhunderts dauerte das Streben an, immer neue Antimonverbindungen der Medizin zuzuführen. Die heutige Medizin macht aber nur noch einen sehr eingeschränkten Gebrauch vom Antimon.

Verhältnismäßig häufig wird noch das *Antimonylkaliumtartrat*, $C_4H_4O_6 \cdot SbO \cdot K$, der *Brechweinstein* (*Tartarus stibiatus*) verwendet. *Innerlich* dient er, worauf schon der Name hinweist, in kleinen Dosen als Emetikum; in sehr kleinen, öfters wiederholten Dosen als Expektorans; *äußerlich*, in Fett suspendiert und eingegeben, als harntreibendes, pustelbildendes Mittel. Das rote *Antimonpentasulfid*, den „Goldschwefel“, Sb_2S_5 (*Stibium sulfuratum aurantiacum*) (siehe Versuch 62) benutzt man zuweilen *innerlich* als schleimlösendes Mittel.

Versuchsmaterial: *Antimonylkaliumtartrat* (*Brechweinstein*)

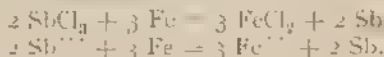


Zu einer Brechweinsteinlösung setze man so lange tropfenweise Salzsäure, bis sich der zuerst entstehende weiße Niederschlag von antimöniger Säure wieder gelöst hat. Die Lösung enthält jetzt Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

- *1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasserstoff* 62
 — *stoff*. Es fällt *rotes Antimontrisulfid*, Sb_2S_3 . Dasselbe ist nicht löslich in kohlensaurem Ammon [Unterschied von *Arsentrisulfid* (67)]; wohl löst es sich, wie man sich durch den Versuch überzeuge, leicht in *Schwefelammonium*.

Diese Schwefelammoniumlösung enthält jetzt das Antimon-*pentasulfid* Sb_2S_5 in Form des Sulfosalzes $SbS_5(NH_4)_3$, Ammoniumsulfantimoniat. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt das Pentasulfid wieder als *roter* Niederschlag aus, der von dem zuerst durch den Schwefelwasserstoff gefällten *Antimontrisulfid* äußerlich nicht zu unterscheiden ist.

- *2. In einen Teil der Antimonlösung stelle man einen blanken 63
 — Eisemagel (Drahtstift), dessen oberen Teil man aus der Flüssigkeit herausragen läßt. Das Antimon wird als schwarzes *Pulver* auf dem Eisen niedergeschlagen.



- 63a j. In einen Teil der Antimonlösung bringe man eine Zinkstange und ein Stück Platinblech, so daß beide sich an einem Punkte in der Flüssigkeit berühren. Das Antimon wird auf dem *Platinblech*, soweit dieses eingetaucht ist, metallisch als schwarzer *festhaftender* Überzug abgeschieden.



Der Vorgang ist *chemisch* der gleiche, wie in 63; Anstellen des „edleren“ Antimons durch ein „unedleres“ Metall. Das letztere ist in 63 Eisen, hier Zink. Aber in 63 wird das Antimon auf dem „unedleren“ Metall, dem Eisen, niedergeschlagen, hier finden wir es auf dem „edleren“, dem Platin. Der Grund ist folgender:

Durch die Anwesenheit des Platins bildet sich zwischen Zink, Platin und der Elektrolytlösung ein galvanisches Element aus. In diesem Element spielt, wie immer, das edlere Metall, das Platin, die *positive*, das Zink, das unedlere, den *negativen* Pol dar. An der *Berührungsstelle* der beiden Metalle tritt der positive Strom vom Platin aus in das Zink ein und fließt vom Zink, durch die Flüssigkeit hindurch, zum Platin zurück. Mit der positiven Elektrizität bewegt sich dann das positive Sb^{+++} ion in der Flüssigkeit zum Platin hin, und wird dort abgeladen, d. h. *elektrisch* metallisch, abgeschieden.

Die Reaktion (Versuch 63a) ist sehr scharf und charakteristisch für Antimon. Allerdings dürfen keine anderen Metalle als allenfalls Zinn sich noch gleichzeitig in der Lösung befinden. Ist Zinn vorhanden, so wird auch dieses abgeschieden, jedoch nicht *festhaftend*, sondern als *Metallschwamm*, der durch verdünnte Salzsäure leicht vom Antimonüberschlag wegzubesen ist.

Benutzt man bei Gegenwart von Zinn längere die Reaktion 63 zum Nachweis des Antimons, so bleibt *sämtliches Zinn* als SnCl_2 in Lösung und nur *Antimon* fällt metallisch aus.

Arsen. As. 75.0.

Vorkommen: Gediegen als *Scherbenkobaht*, mit Schwefel als *Realgar* As_2S_2 und *Asurpiment* (Opiumstein) As_2S_3 , mit Metallen als *Kupfernickel* Ni_3As_2 , *Speiskobaht* CoAs_2 , *Arsenbismut* FeAs , Fe_2As_3 ; mit Metallen und Schwefel als *Arsenbismut* FeAsS , *Glaukokobaht* AsSbCo und in *Falkenzen* (Metalle verbunden mit S, As, Sb).

Allgemein chemisches Verhalten: Die Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff tragen den Charakter von Säuren; das Arsen ist demnach zu den Metalloiden zu rechnen. Im periodischen System findet es sich in der fünften Familie, der Stickstoffanaloge, gemeinsam mit Phosphor und Antimon.

Trotz seiner metalloiden Natur ist das Arsen äußerlich metallähnlich, grau, spröde, von der Dichte 5,73; es wird von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen; durch Salpetersäure

wird es oxydiert und, je nach der Menge und Konzentration der Salpetersäure, in *Arsenbioxyd* oder *Arsensäure* verwandelt.

Ähnlich dem Antimon tingiert das Arsen *dreiwertig* und *fünfwertig*.

III AsCl_3	III As_2O_3	III AsOAg AsOAg OAg	V AsJ_5	V As_2O_5	V AsO_3H_3	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{V} \\ \text{As} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Arsenichlorid, Arsenichlorür	Arsenigsäureanhydrid (Arsenik)	Silberarsenit, Arsenigsaurer Silber	Arsenipentajodid	Arsensäureanhydrid	Arsensäure, Analogon der Phosphorsäure	

Arsenverbindungen in der Heilkunde: Allen organischen Arsenverbindungen kommt große Giftigkeit zu, sie spielen daher in der Toxikologie eine Rolle. Diese Giftigkeit tritt besonders hervor in dem *Arsenigsäureanhydrid*, As_2O_3 , und den arsenigten Salzen; in der *Arsensäure*, AsO_3H_3 und deren Verbindungen ist sie etwas abgeschwächt.

In der Medizin benutzt man das Arsenigsäureanhydrid, den *Arsenik* (*Acidum arsenicosum*) oder das Kaliumsalz der *arsenigen Säure*, AsO_3K (in 1 prozentiger Lösung als *Liquor Kali arsenicosi*, auch als *Liquor Fowleri* bezeichnet) innerlich als Mittel gegen Hautkrankheiten und gegen Malaria, bzw. deren Folgeerscheinungen, gegen Veitstanz u. a. Äußerlich dient der Arsenik in Substanz als Protodermagift in der Zahnheilkunde zum Abtöten der Zahnpulpa.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Verbindungen des Arsens mit organischen Substanzen (Kakodylverbindungen, Atoxyl, Arsacelin, Salvarsan) als Mittel gegen Infektionskrankheiten, besonders Syphilis, in die Medizin eingeführt worden.

Versuchsmaterial: *Arsenigsäureanhydrid* (*Arsenik*) As_2O_3 .

Da die arsenige Säure sich nur sehr schwierig und langsam in 64 Wasser löst (wichtige, bei Vergiftungsfällen mit Arsenik vom Gerichtsarzt wohl zu beachtende Eigenschaft, die oft das Auffinden von festen Arsenikteilchen im Magen ermöglicht) (59), so verfähre man zur Herstellung der Lösung folgendermaßen:

In einen Reagierzylinder bringe man eine Messerspitze arsenige Säure, übergieße mit 5 cc Natronlauge und erwärme gelinde, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Diese Lösung von Natriumarsenit verdünne man mit etwa 50 cc Wasser und setze dann tropfenweise starke Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert.

In der Lösung befindet sich jetzt *freie arsenige Säure*.

*1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasserstoff* 65 *stoff*. Es fällt schön gelbes *Arsentrisulfid*, As_2S_3 , welches abfiltriert werde.

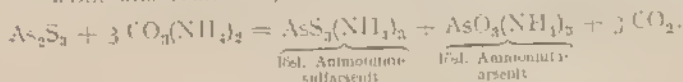


Ist nicht *arsenige Säure* in Lösung, sondern *Arsensäure*, so fällt das Arsensulfid erst nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffs, am raschesten bei gleichzeitigem Erhitzen der zu fällenden Flüssigkeit.

- 66 2. Das gefällte Schwefelarsen löst sich, wie man sich an Teilchen desselben überzeugen kann, analog dem Schwefelzinn und -antimon, leicht in Schwefelammonium, in farblosem wie in gelbem. Es entstehen hierbei die leichtlöslichen *Ammoniumsulfate der sulfarsenigen Säure* bzw. der *Sulfarsensäure*.



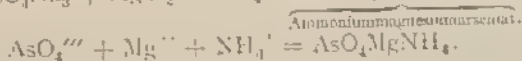
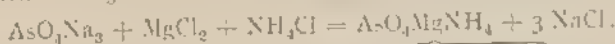
- 67 3. Das Arsentrisulfid löst sich ebenso leicht aber auch in *Ammoniumkarbonatlösung*. (Wesentlicher Unterschied von Zinn und Antimon.)



- 68 *4. Man erhitze die in (67) erhaltene Lösung des Schwefelarsens in Ammoniumkarbonat nach Zusatz von 5 cc Wasserstoffsuperoxyd mehrere Minuten zum Sieden. Alsdann ist alles Arsen in Form von *Arsensäure* bzw. *Ammoniumarseniat* vorhanden.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß rein sein, d. h. es darf für sich mit Magnesiamixtur versetzt, keinen Niederschlag oder Trübung ergeben.

Man versetze diese Ammoniumarseniatlösung zunächst mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Alsdann erhitze man bis zur Austreibung der gelöst gebliebenen Kohlensäure. Nach dem Erkalten mache man wiederum mit konzent. Ammoniak alkalisch und füge dann hinzu *klare Magnesiamixtur* (eine am besten vorrätig gehaltene Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium, Ammoniak). Es fällt sofort oder nach einigem Warten ein schwerer weißer kristallinischer Niederschlag von *Ammoniummagnesiumarseniat* (arsensaure Ammoniakmagnesia).



Charakteristische Reaktion auf *Arsensäure*; arsenige Säure gibt keine Fällung mit Magnesiamixtur.

Der Niederschlag der arsensauren Ammoniakmagnesia ist analog zusammengesetzt mit dem der phosphorsauren Ammoniakmagnesia (vgl. Versuch 166) und auch isomorph mit demselben.

Filtriert man jedoch den Ammoniummagnesiumarseniatniederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn auf diesem mehrmals mit Wasser aus, jedesmal mit wenigen Tropfen, um das freie NH_3 zu entfernen, und betupft alsdann die innere Filterfläche an verschiedenen Stellen mit einem in NO_3Ag -Lösung getauchten Glasstab, so entstehen charakteristische *rotbraune* Flecken von *Silberarsenit*, AsO_3Ag_2 . Magnesiumammoniumphosphat, wünke, ebenso behandelt, schwach *gelbliche* Flecken von *Silberorthophosphat*, PO_4Ag_3 liefern (169).

Reduktion des Arsens, Darstellung von Arsenspiegeln.

Die Kombination der bis jetzt angeführten Reaktionen in der beschriebenen Reihenfolge genügt in den meisten Fällen zum sicheren Nachweis des Arsens. In manchen, besonders in gerichtlichen Fällen ist jedoch die Darstellung des „metallischen“ Arsens in Substanz wünschenswert.

1. Aus arseniger Säure.

69

Man bringe ein *Körnchen Arsenik* in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, schiebe über das Körnchen einen längeren Splitter Holzkohle und erhitze zuerst die Holzkohle zum schwachen Glühen; dann, durch passendes Heben des Röhrchens, den Arsenik, so daß derselbe verdampft und der Dampf die glühende Kohleschicht überstreicht; im kälteren Teil der Röhre lagert sich das metallische Arsen in spiegelnder Form, als „*Arsenspiegel*“, an.

Die Reaktion ist wichtig. Durch dieselbe kann die geringste *in Substanz* vorliegende Menge arseniger Säure, da diese sich vermöge der Schwerlöslichkeit des Arsens aus Untersuchungsmaterialien (Leichtmetallen usw.) durch Ausziehen bzw. Abschlämmen öfters aussondern läßt (vgl. 64), mit Leichtigkeit identifiziert werden.

*2. Aus Schwefelarsen (auch aus anderen Verbindungen der arsenigen Säure).

Man mische ein wenig gefälltes Schwefelarsen, nachdem dasselbe auf einem Porzellanschreiben durch gelindes Erwärmen ganz ausgetrocknet wurde, mit etwa 4—5 Teilen eines Gemisches von trockener Soda und Cyankalium. Diese Mischung werde nochmals *gut ausgetrocknet*, in ein trockenes unten zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht und zuerst *sehr gelinde* erwärmt. Zeigen sich im kälteren Teile des Röhrchens noch Wassertröpfchen, so sind diese mittels Fließpapier wegzunehmen.

Dann erst erhitzt man *stärker* und erhält leicht im kälteren Teile der Röhre einen Spiegel von metallischem Arsen. Durch die Soda und hessmehrs durch das Cyankalium wurde die Reduktion bewirkt.

Die Reaktion ist von großer Empfindlichkeit. Für gerichtliche Fälle kann diese noch dadurch gesteigert werden (bis zu $\frac{1}{1000}$ mg

Arsen), daß man, um jede Wiederoxydation des reduzierten Arsens zu vermeiden, die Reaktion im Kohlensäurestrome vor sich gehen läßt. Ein besonderer Vorteil der Methode liegt darin, daß die Anwesenheit von kleinen Mengen Antimon *ohne jeden Schaden* ist.

In gerichtlichen Fällen pflegt man Arsen Spiegel auch in der Weise herzustellen, daß man aus Sauerstoffverbindungen des Arsens, z. B. Ammoniummagnesiumarsenat (68), durch Eintragen in eine Wasserstoff entwickelte Mischung (Zinn mit Schwefelsäure) den flüchtigen *Arsenwasserstoff*, AsH_3 , erzeugt und diesen durch Glühen in Wasserstoff und *metallisches Arsen* zerlegt (Marshscher Apparat; Abbildung in jedem Lehrbuch der Chemie). Auch das Verfahren ist sehr empfindlich; da sich jedoch Antimon gegen die wasserstoffentwickelnde Mischung ähnlich wie Arsen verhält, so bedarf es hierbei Geschicklichkeit und besonderer Vorsichtsmaßregeln, um unliebsame Verwechslungen auszuschließen.

Zinn [Stannum]. Sn. 119.0.

Vorkommen: Zinnstein (Cassiterit), SnO_2 . In Form des Sulfids als Zinnkies, $SnS_2 \cdot Cu_2Fe$ u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Zinn, silberweiß, glänzend, kristallinisch, von der Dichte 7,3–7,5, löst sich in konzentrierter *Salzsäure* zu Stannochlorid, $SnCl_2$, in *Königswasser* zu

Stannichlorid, $SnCl_4$; konzentrierte *Sulphursäure* oxydirt es und verwandelt es in ein weißes unlösliches Pulver von Metazinnsäure $SnO_2 \cdot H_2O$.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den *Stannumverbindungen* fungiert es als *zweiwertiges*, in den *Stannoverbindungen* als *vierwertiges* Element. In der niederen Stufe sind seine Sauerstoffverbindungen *Basen* und bilden mit Säuren Salze; in der höheren Stufe sind sie hingegen selbst saurer Natur und bilden Salze mit Alkalien.

Im periodischen System gehört das Zinn *nicht* zu Arsen und Antimon, sondern in die vierte Familie, die *Kohlenstoff-Familie*.

II	II	IV	IV	IV
$SnCl_2$	$Sn(OH)_2$	$SnCl_4$	SnC_4H_4	SnO_2
Stannochlorid, Zinnchlorid	Stannahydroxyd, Zinnhydroxyd	Stannichlorid / Zinnchlorid	Metazinn- säure	Zinnasäure / antizinn- säure

Anwendungen in der Heilkunde. Zinnpräparate finden keine medizinische Verwendung. Die *Zahnheilkunde* benutzt *metallisches* Zinn als Bestandteil von Amalgamen (S. 66–67), sowie in Form von Folie in *mechanischer* Verfertigung mit Goldfolie, als „Zinn-gold“ zu Zahneinfüllungen.

Versuchsunterricht: *Metallisches Zinn* Sn.

n) *Stannoverbindungen*, Sn^{++} .

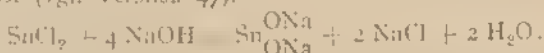
Man löse ein Stückchen Zinn in konz. Salzsäure unter Erwärmen. Die Hälfte der erhaltenen Lösung stelle man vorläufig zurück.

Die so entstandene Lösung von Stannochlorid, Zinnchlorür, SnCl_2 .



versetzt man

1. mit *Natriumhydroxyd*. Es entsteht ein weißer Niederschlag 71 von Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, der sich im Überschuß des Fällungsmittels klar zu Natriumstannit auflöst (vgl. Versuch 47).



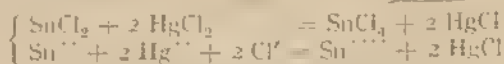
- *2. mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt *dunkelbraunes* Stanno- 72 sulfid, *Zinnsulfür*, SnS , das sich in *gelbem* Schwefelammonium bei längerem gelinden Erwärmen klar auflöst.



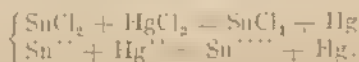
brauner Niederschlag.

Das braune Stannosulfid, SnS , ist in *farblosem* Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, nicht löslich. Die im Laboratorium benutzte *gelbe* Ammoniumsulfidlösung enthält jedoch Ammoniumpolysulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, und der überschüssige Schwefel dieser Polysulfide verwandelt das Zinnsulfür, SnS , zunächst in das Zinnsulfid SnS_2 , welches letzteres sich dann in dem Schwefelammon zu Ammoniumstannosulfat, $\text{SnS}_2(\text{NH}_4)_2$, auflösen vermag (vgl. Versuch 75).

- *3. mit *Mercurichlorid*. Es fällt, je nach der Menge des zu- 73 gesetzten Mercurichlorids, entweder ein *weißer* Niederschlag von *Mercurchlorid*, Kalomel, Hg_2Cl_2 .



oder, bei geringem Zusatz von HgCl_2 , ein *grauer* von metallischem Quecksilber. (Umkehrung von Versuch 41.)

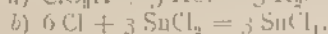


h) *Stannverbindungen*. Sn^{++++} .

Die Stannverbindungen gehen durch „Oxydationsmittel“ 74 leicht in Stannverbindungen über.

Man erhitze (unter dem Abzuge) die zurückgestellte Hälfte der salzsauren Stannochloridlösung mit etwas festem Kalium-

chlorat, ClO_3K , bis eine herausgenommene kleine Probe der Flüssigkeit durch *Merkurichlorid* nicht mehr gefällt wird. Das aus der freien Chlorsäure sich bildende Chlor hat dann alles Stannochlorid in Stannichlorid übergeführt.



Den Überschuß von Chlor entfernt man sodann durch längeres Kochen der Lösung.

- 75 *Man versetze die so erhaltene Stannichloridlösung mit Schwefelwasserstoff. Es fällt gelbes Zinnsulfid, *Stanniumsulfid*, SnS_2 . Man filtriere ab und überzeuge sich von seiner Löslichkeit in Schwefelammonium, auch in farblosem.



Die Löslichkeit der Sulfide der Arsengruppe (Sb, As, Sn) in Ammoniumsulfid oder überhaupt in Alkalisulfiden dient zur Trennung dieser Gruppe von den früher behandelten Körpern der Kupfergruppe, deren Sulfide in Ammoniumsulfid unlöslich sind. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der qualitativen Analyse der Metalle.

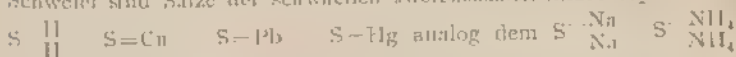
76 Beispiel einer Trennung von Quecksilber (Kupfergruppe) und Antimon (Arsengruppe).

Man löse je ein bis zwei Dezigramm (nicht mehr) von *Antimonylkaliumtartrat* (Brechweinstein) und *Quecksilberchlorid* in etwa 100 cc Wasser, setze Salzsäure hinzu. Bis der zuerst eintretende Niederschlag sich wieder gelöst hat und leite dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein bis zur *vollständigen Fällung*, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit *klar* bez. *durchsichtig* wird. Der schwarze Niederschlag besteht aus einem Gemenge von *schwarzem Schwefelquecksilber* und *rotem Schwefelantimon*. Den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Niederschlag übergießt man in einem Schälchen mit etwa 25 cc Schwefelammonium, erwärmt gelinde unter Umrühren einige Minuten lang, filtriert ab und wäscht aus.

Als *Fillerrückstand* bleibt das Hg als schwarzes *Schwefelquecksilber*. Man löst dasselbe in wenig Königswasser unter Erwärmen und identifiziert es in der Lösung durch die Reaktionen 40 und 41.

Im schwefelammoniumhaltigen *Filtrat* ist das Sb als *Schwefelantimon* gelöst geblieben. Man übersättigt dieses Filtrat mit Salzsäure und zerstört dadurch das Schwefelammonium bzw. das gebildete Sulfosalz. Dann fällt unter Schwefelwasserstoffentwicklung (Abzug!) das rote *Schwefelantimon*, Sb_2S_3 , nieder.

Die *Unlöslichkeit* der Sulfide der Metalle der *Kupfergruppe* in 77 Ammoniumsulfid erklärt sich daraus, daß die Glieder der Kupfergruppe *echte Metalle*, also *positiven* Charakters sind. Ihre Verbindungen mit Schwefel sind Salze der schwachen zweibasischen Säure H_2S .



Bringen wir ein solches Sulfid, etwa Bleisulfid, mit Ammoniumsulfid zusammen, so tritt *keine* Umsetzung, Lösung u. dgl. ein. Denn ein unlösliches und ein lösliches Salz einer und derselben Säure, des Schwefelwasserstoffs, wirken ebensowenig aufeinander ein, wie — um ein analoges Beispiel von Salzen einer sauerstoffhaltigen Säure zu wählen — etwa eine Lösung von Natriumkarbonat CO_3Na_2 mit gepulvertem Marmor, CO_2Ca , sich umsetzen würde.

Die *Unlöslichkeit* des *Schwefelantimons* (*Schwefelarsens* und *Schwefelzinns* — denn alles Folgende gilt ganz gleichmäßig auch für diese —) in alkalischen Sulfiden aber ist darin begründet, daß die drei Elemente Antimon, Arsen, Zinn weniger metallischer, als *metalloider*, *negativer*, *säurebildender* Natur sind.

Sie bilden mit Sauerstoff eben nicht Körper basischer Natur, sondern *Säuren*, und dies überträgt sich auch auf ihre Verbindungen mit Schwefel.

Das Schwefelantimon, Sb_2S_3 , ist das *Ansulfhydrat* einer Antimon-sulfosäure, SbS_4H_3 , von der es durch H_2S -Abspaltung sich ableitet.



Wie man nun aus einem *Sauerstoffsäure-Anhydrid* und einem *Metalloryd* durch direkte Vereinigung ein *Salz* gewinnen könnte, z. B.

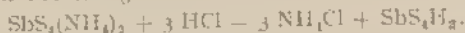


so liefert auch ein *Sulfosäureanhydrid* in Berührung mit einem *Alkalisulfid*, ganz analog, das entsprechende *Sulfosalz*:



das Ammoniumsulfosantimoniat, und dieses ist ein kristallisierbarer, *leichtlöslicher Körper*.

Versetzt man schließlich, wie wir in obigem Versuche getan haben, die *Lösung eines solchen Sulfosäuresalzes* mit einer *stärkeren Säure*, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, so wird zunächst die *schwächere Sulfosäure* in Freiheit gesetzt.



Sie fällt als unlöslicher Körper aus. Aber sie spaltet gleichzeitig sofort Schwefelwasserstoff ab und der Niederschlag geht dadurch wieder in das ursprünglich zur Auflösung in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ verwendete Sulfid Sb_2S_3 , in das „Ansulfhydrat“, über.



Vgl. auch 62 und 66.

III. Eisengruppe (Fe, Al, Cr, Mn, Zn).

Die Eisengruppe ist dadurch analytisch gekennzeichnet, daß *Schwefelwasserstoff* in einer (durch Salzsäure, Salpetersäure usw.) genügend sauer gemachten Lösung ihrer Glieder *keine* mit Ausscheidung eines Metalniederschlags verbundene Veränderung hervorbringt. Wohl aber wird die ganze Eisengruppe quantitativ gefällt durch *Ammoniumsulfid* in *neutraler* (oder schwach ammoniakalischer) Flüssigkeit.

Die chemische Form, worin dieses Fällungsmittel die Glieder der Eisengruppe übertührt, ist jedoch nicht für alle die gleiche. Es fallen: *Aluminium* und *Chrom* als *Hydroxyde*, $\text{Al}(\text{OH})_3$, und $\text{Cr}(\text{OH})_3$; *Eisen*, *Mangan*, *Zink* als *Sulfide*, FeS , MnS , ZnS .

Aluminium. Al. 27,1.

Vorkommen: Außerordentlich verbreitet in der Natur. Als Oxyd: *Korund* (Smaragd, Rubin, Saphir), Al_2O_3 . Als Hydroxyd: *Bauxit* $\text{Al}_2(\text{OH})_3$. Als Fluorid: *Kryolith* AlF_3Na_3 . Als Silikat: im Ton (*Porzellanerde*, Kaolin), im *Feldspat*, *Glimmer* u. a.

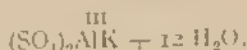
Allgemein chemisches Verhalten: Das Aluminium, ein weiches, körniges, sehr geschmeidiges Leichtmetall von der Dichte 2,58, löst sich sehr leicht in Salzsäure, sowie in Kali- und Natronlauge, und zwar jedesmal unter *Wasserstoffentwicklung*; verdünnte Schwefelsäure löst es in der Wärme gleichfalls, Salpetersäure hingegen selbst beim Erhitzen nur langsam und schwierig.

Aluminium ist stets *dreiwertig*; folgende Körper mögen als Typen seiner Verbindungen dienen:

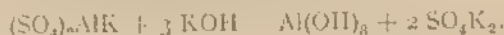
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3	AlCl_3	$(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$
Aluminiumhydroxyd	Aluminiumoxyd (Oxyde.)	Aluminiumchlorid	Aluminiumsulfat

Aluminiumverbindungen in der Heilkunde: Die löslichen Salze des Aluminiums wirken adstringierend und antiseptisch, sie werden daher vielfach, meist zu *äußerlichen* Verwendungen und zur Wundbehandlung benutzt. In erster Linie kommt hierfür das *Aluminiumsulfat*, $\text{SO}_4\text{Al}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, der *Alann* (Mumen), weiter das *Aluminiumacetat*, die essigsäure Tonerde (in ca. 3prozentiger Lösung als *Liquor Aluminiumi acetici* bezeichnet), in Betracht. Manchmal verwendet man auch Verbindungen des Aluminiums mit anderen organischen Säuren, Weinsäure, Salicylsäure usw.

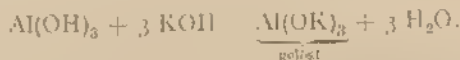
Versuchsmaterial: *Aluminiumkationsulfat (Alaun)*.



1. *Kaliumhydroxyd* und *Natriumhydroxyd* fällen aus *Alu-78* minimumsalzlösungen farbloses gallertartig durchscheinendes *Aluminiumhydroxyd*, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

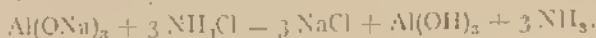


Beim weiteren Zusatz des Fällungsmittels löst es sich in dem Überschuß desselben wieder auf.

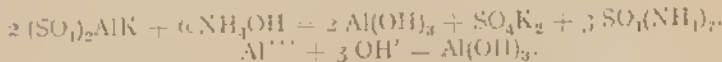


Die in dieser Lösung befindliche salzartige Verbindung des *Aluminiumhydroxyds* mit Alkalimetall, $\text{Al}(\text{OK})_3$, bezeichnet man als *Kationalummod*. *Starken Alkalien* gegenüber verhält sich demnach das *Aluminiumhydroxyd*, das im allgemeinen eine *Basis* darstellt, wie eine *Säure*. Das dreiwertige *Kation* Al^{+++} der *Aluminiumsalze* geht also in diesem Falle in das dreiwertige *Anion* $[\text{AlO}_3]^{---}$ über (vgl. 82).

2. Man versetze die erhaltene Lösung von *Alkalialuminat* 79 mit *Chlorammoniumlösung*. Das *Alkalialuminat* wird zersetzt und es fällt, besonders beim Erwärmen, wiederum gallertartiges *Aluminiumhydroxyd* aus.



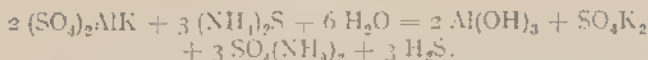
3. *Ammoniak* bewirkt den gleichen Niederschlag von *Alu-80* *miniumhydroxyd* wie *Kali-* oder *Natronlauge*; derselbe löst sich jedoch im Überschuß des *Ammoniaks* nicht oder nur zu einer sehr geringen Menge auf.



Ist *Weinsäure* oder ein *Tartrat* vorhanden, so wird dadurch die Fällung des *Aluminiumhydroxyds* durch *Natronlauge* und *Ammoniak* verhindert. Grund: Bildung einer komplexen *Aluminiumweinsäure* (vgl. 61). Ähnlich störend wirken *Zitronensäure*, *Zucker* und viele andere organische Substanzen.

In Flüssigkeiten, welche *organische* *Niedersätze* enthalten, wie sie oft im *physiologischen* *Laboratorium* zur Untersuchung gelangen, gelingt die Fällung bzw. der *Nachweis* des *Aluminiums* deshalb erst, wenn die betreffenden organischen Substanzen durch *Glühen* zerstört sind.

4. *Ammonsulfid* bewirkt den gleichen Niederschlag von 81 $\text{Al}(\text{OH})_3$, unter gleichzeitiger Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*.



Die Fällung von Aluminiumhydroxyd erfolgt in diesem Falle deswegen, weil das Reagenz, das Ammoniumsulfid, in seiner wässrigen Lösung zum Teil in Schwefelwasserstoff und Ammoniumhydroxyd gespalten ist.



Das abgespaltene NH_4OH bewirkt dann die Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Chrom. Cr. 52.0.

Vorkommen: Chromit (Chromerzstein) $(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO})$; Rotbleierz CrO_3Pb .

Allgemein chemisches Verhalten: Das Chrom ist ein glänzendes, weißes, sprödes, sehr hartes Metall von der Dichte 7,0. Es löst sich in Salzsäure zu Chromchlorid CrCl_3 und Chromchlorid CrCl_3 , von denen ersteres an der Luft durch Oxydation bald gleichfalls in CrCl_3 übergeht. Das Chrom vermag eine sehr verschiedene Wertigkeit anzunehmen; für die Analyse kommen nur in Betracht die gewöhnlichen Chromsalze, die Chromverbindungen, in denen es als dreiwertiges, und die Chromsauresalze, die Chromate, in denen es als sechswertiges Element fungiert. Die Chromverbindungen sind grün gefärbt, zuweilen auch violett, die Chromate gelb bis rot. Das den Chromverbindungen zugrunde liegende dreiwertige Chrom bildet mit Hydroxyl eine schwache Base $\text{Cr}(\text{OH})_3$, das sechswertige Chrom hingegen mit Sauerstoff ein Säureanhydrid Cr_2O_3 , von dem sich die Chromate ableiten. Beide Klassen der Chromverbindungen sind durch Oxydation bzw. Reduktion leicht ineinander überföhrbar.

Als Typen dieser Körper mögen dienen:

Chromverbindungen:

Chromate:

$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Cr_2O_3	CrCl_3	CrO_2K_2	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$
Chromhydroxyl	Chromoxyd	Chromchlorid	Kaliumchromat	Kaliumdichromat
blauviolett	grün	grün + gelb wasserlöslich	gelb	gelb

Chromverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen des Chroms wird fast nur das Chromsäureanhydrid, Cr_2O_3 , dunkelrot gefärbte hygroskopische Kristalle (meist als „Chromsäure“ bezeichnet, Acidum chromicum), in der Medizin äußerlich als ätzendes Atzmittel benutzt, in Substanz wie in konzentrierter Lösung, in der Zahnheilkunde in verdünnter Lösung zuweilen auch als Styptikum bei heftigen Blutungen.

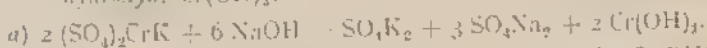
Im allgemeinen ähnlich, aber viel milder, wirkt das Kaliumdichromat, das rote chromsaure Kalium, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (Kalium dichromicum).

Reaktionen der Chromsalze, Chromjon Cr^{+++}

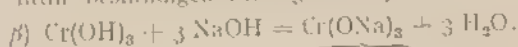
Versuchsmaterial: Chromalaun, $(\text{SO}_4)_2\text{CrK} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Aus einer Lösung, etwa 1:50, fällt

1. *Natriumhydroxyd* und *Kaliumhydroxyd* grünes *Chromhydroxyd*, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



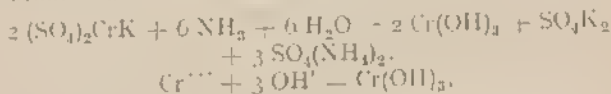
Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels löst das $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sich zu einer klaren grünen, bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Flüssigkeit auf.



Beim Kochen der verdünnten Lösung fällt hingegen der größte Teil, unter Umständen alles $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wieder aus.

Die lösliche Verbindung $\text{Cr}(\text{ONa})_3$, das *Natriumchromit*, ist das Analogon zum *Natriumaluminat* $\text{Al}(\text{ONa})_3$ (78); Chromhydroxyd verhält sich also, genau wie Aluminiumhydroxyd, starken Basen gegenüber wie eine *Säure*; es bildet salzartige lösliche Verbindungen, die sog. *Chromite*.

- × 2. *Ammoniak* als Fällungsmittel erzeugt den gleichen Niederschlag $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dieses wird jedoch von etwaigem Überschuß des Ammons nicht oder nur spurenweise gelöst.



3. *Ammonsulfid* gibt, aus dem in 81 angeführten Grunde, 81 ebenfalls den grünen Niederschlag von *Chromhydroxyd*, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

Übertführung von Chromverbindungen in Chromate.
Oxydation von Chromverbindungen.

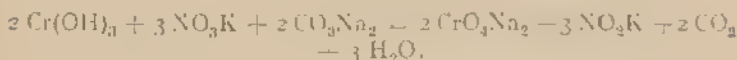
a) auf trockenem Wege.

85

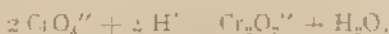
Man fälle zunächst aus Chromalunlösung mittels Ammoniak eine etwas größere Menge von *Chromhydroxyd*, filtriere den Niederschlag ab und wasche aus. Man nehme denselben vom Filter, trockne ihn auf einem Porzellantiegeldeckel durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen der Bunsenflamme unter dem Deckel und mische ab dann den trockenen Rückstand mit dem 4 5fachen eines Gemenges von 3 Teilen trockener Soda und 1 Teil gepulverten Salpeters oder noch besser 2 Teilen trockener Soda und eines Teiles (für sich gesondert gepulverten) Kaliumchlorats.

Das Gemisch wird in einem Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze geschmolzen, bis die Schmelze eine gelbe Farbe angenommen

lut. Alsdann ist die Überführung des Chromhydroxyds in Chromat, in diesem Falle Natriumchromat, vollendet.



Nach dem Abkühlen des die Chromatschmelze enthaltenden Porzellantiegels taucht man diesen mit der Schmelze in einem Becherglase mit ca. 50 cc Wasser völlig unter und erhitzt das Ganze, bis sich die Schmelze klar gelöst hat. Die gelbe Lösung der Schmelze versetzt man mit Essigsäure, bis das Aufbrausen beendigt und die gelbe Farbe in eine rotgelbe übergegangen ist. In der Flüssigkeit befindet sich jetzt das Natriumsalz der Dichromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, gekennzeichnet durch die rotgelbe Farbe.

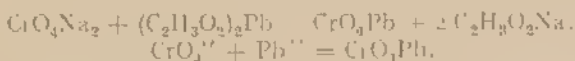


Die analytischen Reaktionen der Salze dieser Dichromsäure sind übrigens dieselben wie die der Salze der gewöhnlichen Chromsäure.

Die so erhaltene Lösung teile man zum Nachweis des entstandenen Chromats in zwei Teile.

Reaktionen der Chromsäure, CrO_4'' Jon.

- 86 *Zu dem ersten Teile setze man *Bleiacetat*. Es fällt gelbes *Bleichromat*, unlöslich in Essigsäure und auch in verdünnter Salpetersäure. (Vgl. 18.)

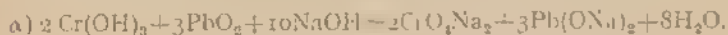


- 87 *Zu dem zweiten setze man *Baryumchlorid*. Es fällt gelbes *Baryumchromat*. (Vgl. 139.)

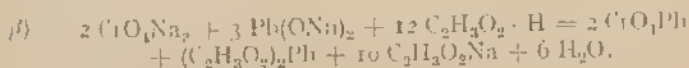


b) auf nassem Wege.

- 8 *Man versetze ein wenig Chromhydroxyd oder auch ein gelöstes Chromisalz mit überschüssiger Natronlauge und füge etwas Bleisuperoxyd, PbO_2 , hinzu. Nach kurzem Kochen des Gemenges ist das in der alkalischen Flüssigkeit zunächst enthaltene *Chromit* (82) in *Chromat* übergegangen.



Man verdünnt etwas, filtriert ab und erhält aus dem gelben Filtrat nach Übersättigen mit Essigsäure einen gelben Niederschlag von Bleichromat, als Beweis der Anwesenheit des Chroms.



Scharfe und bequeme Reaktion; sie ist weniger zur Trennung des Chroms von andern Körpern geeignet, als zur raschen Prüfung, ob in einer Substanz Chrom überhaupt vorhanden ist.

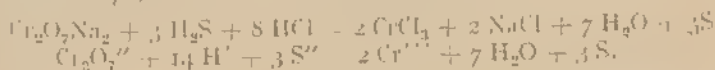
Überführung von Chromaten in Chromverbindungen. Reduktion der Chromsäure.

Man löse einige Decigramme rotes chromsaures Kalium, ⁸⁹ Kaliumdichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, in etwa 50 cc Wasser und versetze mit einer Lösung von *schwefliger Säure*, SO_2 , bis unter schwachem Erwärmen die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Die Chromsäure ist jetzt zu Chromisalz *reduziert*, während durch den Sauerstoff der Chromsäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure *oxidiert* wurde.



Setzt man zu der grünen Lösung Ammoniak im Überschuß, so fällt jetzt aus derselben Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, aus (Versuch 83).

Ebenso wie mit schwefliger Säure läßt sich die Chromsäure 90 auch mit *Schwefelwasserstoff*, unter gleichzeitiger Abscheidung von *Schwefel*, zu Chromisalz reduzieren.



Eisen [Ferrum]. Fe. 55.8.

Vorkommen. Als Oxyd: *Rotheisenstein* (Eisenglanz) Fe_2O_3 ; *Magnetit* (*Magneiseneisenstein*) Fe_3O_4 . Als Hydroxyd: *Brauneisenstein*, *Raseneisenstein*. Als Karbonat: *Spateisenstein* CO_3Fe . Als Sulfid: *Pyrit* (*Schwefelkies*, *Eisenkies*) FeS_2 .

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Eisen, im reinsten Zustande ein weißes, sehr dehnbares Metall der Dichte 7.9, löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht, und zwar zur *Ferroverbindung* auf. Das Eisen bildet nämlich vornehmlich zwei verschiedene Arten von Verbindungen. In den Verbindungen *uoberer* Oxydationsstufe, den *Eisenoxydulo-* oder *Ferri-*Verbindungen erscheint das Eisen als *dreiwertiges*, in den Körpern *höherer* Oxydationsstufe, den *Eisenoxyd-* oder *Ferri-*Verbin-

dungen hingegen als *dreiwertiges* Element. Beide Gruppen von Körpern lassen sich durch Oxydation bzw. Reduktion *sehr leicht* ineinander überführen. So genügt zur wenigstens teilweisen Oxydation der Ferroverbindungen bereits die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, zur Reduktion der Ferriverbindungen das Sonnenlicht.

II Ferroverbindungen, Fe			III Ferriverbindungen, Fe		
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	SO_4Fe	FeCl_2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3	FeCl_3
Ferro-	Ferrisulfat,	Ferrochlorid,	Ferr-	Eisenoxyd	Ferrichlorid,
hydroxyl,	(Eisenvitriol)	Eisenchlorid	hydroxyd,		Eisenchlorid
Eisenvitriol			Eisenvitriol		

Eisenverbindungen in der Heilkunde: Salze des Eisens mit den verschiedensten Säuren anorganischer und organischer Natur dienen *innerlich* gegen die weitverbreitete Chlorose und die verschiedenen Arten der Anämie. Zu gleichem Zwecke wird Eisen „in organischer Bindung“, z. B. in Kombination mit Eiweißstoffen usw., in fast unzähligen Präparaten empfohlen.

Außerlich dienen Lösungen von *Ferrichlorid* (15), FeCl_3 (Liquor Ferri sesquichlorati) als blutstillendes Mittel.

Das aneine *Ferrisulfat*, $\text{SO}_4\text{Fe} + 7 \text{H}_2\text{O}$, der rohe „*Eisenvitriol*“ (Ferrum sulfuricum crudum), blaugrüne, leicht lösliche Kristalle darstellend, wird seiner Billigkeit wegen oft als Desinfektionsmittel benutzt. Hierbei wirkt der Eisenvitriol schwach antiseptisch, in der Hauptsache aber nimmt er durch chemische Umsetzungen den unblutigen Geruch von Schwefelwasserstoff usw. weg.

Versuchsmaterial: *Metallisches Eisen, Eisenfeile, Fe.*

- 91 Man erhitze in einem Kochköllehen eine starke Messerspitze Eisenfeile mit verdünnter Salzsäure. Es entwickelt sich Wasserstoff.



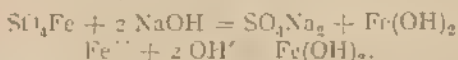
Durch beigemengte, aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens herrührende Kohlenwasserstoffe, sowie durch aus Verunreinigungen des Eisens gebildete Schwefel-, Phosphor-, Silizium-Wasserstoffverbindungen zeigt das Gas einen charakteristischen üblen Geruch.

Man erhitze so lange, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, es muß alsdann noch etwas ungelöstes Eisen vorhanden sein, andernfalls wäre noch Eisen hinzuzusetzen. Die Flüssigkeit wird von dem ungelösten Eisen abfiltriert und die klare, blaßgrünliche, jetzt lediglich *Ferrochlorid*, *Eisenchlorur*, enthaltende Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine dient zur Anstellung der Reaktionen auf Ferroverbindungen, der andere zur späteren Überführung in Ferrisalzlösungen.

Reaktionen auf Eisen.

a) auf Ferroverbindungen, Fe^{++}

1. Man versetze ein wenig der Lösung mit *Natriumhydroxyd*, 92 eine andere Probe derselben mit *Ammoniak*. In jedem Falle erscheint ein grünlichweißer Niederschlag von *Ferrohydroxyd*, *Eisenhydroxydul*, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, der jedoch an der Luft rasch seine Farbe ändert, nachdunkelt und schließlich in rotbraunes *Eisenhydroxyd*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, übergeht.



2. Man versetze eine Probe mit *Schwefelammonium*. Es fällt 93 schwarzes *Ferrosulfid*, FeS , Eisensulfür, das sich in Salzsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst.



- *3. *Ferricyankalium* (rotes Blutlaugensalz), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$, erzeugt, 94 noch in sehr stark verdünnten Lösungen, einen tiefblauen Niederschlag von *Ferroferricyanid* (Turnbull's Blau).



Überführung in Ferrisalz. (Oxydation des Ferrosalzes.) 95

Den zurückgestellten Teil der Ferrochloridlösung versetze man mit einigen cc konzentrierter Salzsäure und einigen cc konzentrierter Salpetersäure oder statt letzterer mit einer starken Messerspitze festen Kaliumchlorats, KClO_3 , (siehe 74) und erhitze. Die blaßgrüne Farbe der Flüssigkeit geht dabei in eine *rotgelbe* über, die charakteristische Farbe des Ferrichlorids, FeCl_3 , und gleichzeitig entweicht bei Verwendung von Salpetersäure Stickstoffoxyd bzw. NO_2 .



Oxydations- und Reduktionsvorgänge. 96

Die eben vollzogene Überführung des Ferrochlorids, FeCl_2 , in Ferrichlorid, FeCl_3 , kann, da das Wirksame auch in der Mischung

von Salzsäure und Salpetersäure *freies Chlor* ist (vgl. 30), durch das Schmelzen



dargestellt werden, wie denn diese Überführung auch durch Einleiten von freiem Chlor in eine Ferrochloridlösung bewirkt werden kann.

Eine solche Überführung eines Metalls aus der niederen Wertigkeitsstufe in die höhere nennen wir eine *Oxydation*. Dieser Ausdruck ist im vorliegenden Falle eigentlich nicht zutreffend, denn Sauerstoff hat, wie die Gleichung (1) zeigt, bei dem Vorgang nicht mitgewirkt.

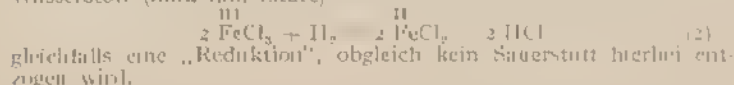
Die übliche Bezeichnung solcher Vorgänge als *Oxidationsvorgänge* entspringt der Überlegung, daß beispielsweise das *niedere Chlorid*, in

unserem Falle FeCl_2 , dem Ferrohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. dem Oxydul $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ entspricht, das *höhere Chlorid*, FeCl_3 , dem Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. dem Oxyd Fe_2O_3 , Körpern, die sich allerdings im Sauerstoffgehalt voneinander unterscheiden. Weiter aber zeigt die Erfahrung, daß der gleiche Übergang aus einer niederen Chloridationsstufe in eine höhere auch wirklich *durch Vermittlung des Sauerstoffs* erfolgen kann. Denn läßt man salzsaure Ferrochloridlösung längere Zeit an der Luft stehen, so ist sie auch ohne Zufuhr von freiem Chlor durch den Sauerstoff der Luft allmählich in Ferrochloridlösung übergegangen.

Man kann diesen Vorgang in folgenden zwei, nebeneinander verlaufenden Phasen sich abspielend denken:



Analog läßt sich von dem der Oxydation entgegengesetzten Vorgang, den man in der Chemie als *Reduktionsvorgang* bezeichnet, sagen, daß die Reduktion häufig mit einer *Entziehung von Sauerstoff* verbunden ist, aber nicht in allen Fällen. So läßt beispielsweise die Überführung von Ferrichlorid in Ferrochlorid durch „naszierenden“ Wasserstoff (Zink und Säure)



Wir können also allgemein sagen: es bedeutet

Oxydation: manchmal Sauerstoffzufuhr, immer jedoch Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe;

Reduktion: manchmal Sauerstoffverlust, immer jedoch Übergang in eine niedere Wertigkeitsstufe.

Vom Standpunkte der Ionenlehre wurde man, da die Wertigkeitszahl der Zahl der Ionenladungen entspricht (vgl. 52), dies folgendermaßen ausdrücken:

Oxydation eines Ions ist Vermehrung oder Aufnahme positiver Ladungen;

Reduktion eines Ions ist Verminderung oder Abgabe positiver Ladungen.

Die in obigen Gleichungen (1) und (2) behandelten Oxydations- und Reduktionsvorgänge zwischen Fe^{++} und Fe^{+++} wären in Ionen-gleichungen folgendermaßen zu formulieren:

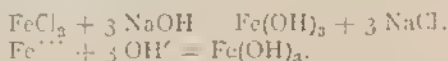


Das Eisenjon hat im ersten Falle, bei seiner Oxydation, eine positive Ladung angenommen, im zweiten Falle, bei seiner Reduktion, eine positive Ladung abgegeben.

b) auf Ferriverbindungen. Fe^{+++}

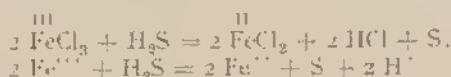
Man verwende Anteile der in (95) dargestellten Ferrichloridlösung.

1. Man versetze je einen Teil mit *Natronlauge* bzw. *Ammoniak* 97 im Überschuß. Es fällt in beiden Fällen rotbraunes flockiges *Ferrihydroxyd*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

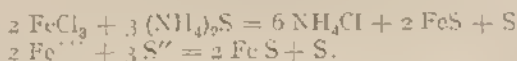


Die Fällung tritt nicht ein, wenn die Lösung *Weinsäure*, *Zitronensäure* und andere organische Stoffe enthält. Über den Grund siehe bei Aluminium (80).

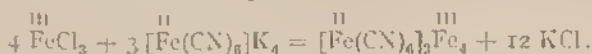
2. *Schwefelwasserstoff* fällt nicht, aber die gelbe oder braune 98 Lösung des Ferrisalzes wird *entfärbt* unter Bildung von *Ferrosalz* und Abscheidung von Schwefel. *Schwefelwasserstoff* ist ein *Reduktionsmittel*, vgl. bei *Chromsäure* (90).



3. *Schwefelammonium* fällt, gerade wie in Versuch 93, schwarzes 99 *Ferrosulfid*, FeS , jedoch im Gemenge mit Schwefel, der dem gleichzeitigen Reduktionsvorgang (98) entstammt.



4. *Ferrocyankalium* (gelbes *Blutlaugensalz*) fällt *Berlinerblau*, 100 $\text{Fe}_7(\text{CN})_{14}$, einen dunkelblauen, in verdünnten Säuren ganz unlöslichen Körper.

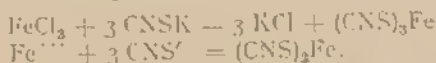


5. *Ferricyankalium* (rotes *Blutlaugensalz*) fällt nicht, sondern 101 bringt nur eine braune Färbung von löslichem *Ferri-ferricyanid* hervor.

Ferrocyankalium, $[(CN)_6Fe]K_4$, und Ferricyankalium, $[(CN)_6Fe]K_3$, sind Kaliumsalze eigentümlicher *komplexer Säuren*, der Ferrocyanwasserstoffsäure, $[Fe(CN)_6]H_4$, und der Ferricyanwasserstoffsäure, $[Fe(CN)_6]H_3$. Das in dem Komplex $[Fe(CN)_6]$ enthaltene Eisen ist (vgl. 38, 50, 60) darin gewissermaßen maskiert; es kann, da es in der Lösung der Verbindung nicht mehr als gewöhnliches Eisenjoui vorhanden ist, auch durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisen ohne weiteres nicht nachgewiesen werden. Man überzeuge sich hiervon, indem man eine Lösung von Blutlaugensalz mit Schwefelammonium (93) versetzt. Es tritt keine Fällung von schwarzem FeS ein. Erst nachdem, etwa durch Glühen oder längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, das Cyan entfernt und somit der Komplex $[Fe(CN)_6]$ zerfallen ist, gelingt der Nachweis, daß Eisen in den beiden Blutlaugensalzen vorhanden ist.

Der weitgehende Einfluß der Komplexbildung zeigt sich auch in anderer, *physiologischer* Beziehung. Cyanjoni, CN^- , in Form des Cyanwasserstoffs (Blausäure) und der Cyanide ist äußerst giftig. Tritt die giftige Gruppe CN aber in den Komplex $[Fe(CN)_6]$ ein, so schwindet diese physiologische Eigentümlichkeit: gelbes wie rotes Blutlaugensalz sind ungiftig.

- 102 *6. Einen Teil der Lösung versetze man mit Kaliumsulfocyanat (Schwefelcyankalium, Rhodankalium), $CNSK$. Es entsteht eine dunkelblutrote Färbung vom Eisenrhodanid, Ferrisulfocyanat $(CNS)_3Fe$.



Die beiden Reaktionen 100 und 102, die Bildung von Berlinerblau und rotem Eisenrhodanid, sind die schärfsten auf Eisen, die wir besitzen. Es darf jedoch nie außer acht gelassen werden, daß sie nur dann eintreten, wenn das Eisen im Oxydzustande, als Fe^{+++} , vorhanden ist. Man hat also bei der Ausführung dieser Prüfungen auf Eisen jedesmal durch vorherige oxydierende Behandlung der Probenflüssigkeit (Kochen mit Salpetersäure oder auch mit Wasserstoff-superoxyd) dafür Sorge zu tragen, daß dieser Bedingung genügt ist.

103

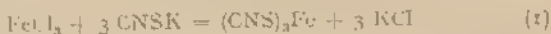
Massenwirkung und chemisches Gleichgewicht.

Man wiederhole den Versuch 102 in folgender Weise. Man verdünne 2—3 Tropfen der Ferrichloridlösung mit etwa 50 cc Wasser und setze dazu etwa 10 Tropfen Kaliumsulfocyanatlösung. Die entstehende rote Flüssigkeit, die gegebenenfalls noch so weit zu verflünnen ist, daß sie hellrot erscheint, verteile man in zwei Reagierzylinder zu gleichen Teilen. Der eine Teil bleibt zum Vergleiche unverändert stehen, zu dem anderen setze man einen

größerem Überschuß, etwa 5—10 cc Kaliumsulfocyanat. In dem zweiten Teil wird eine viel tiefere Färbung auftreten.

Die Stärke der Färbung hängt direkt von dem Gehalt der Lösung an Ferrisulfocyanat ab. Daher lehrt uns dieser einfache Versuch zweierlei:

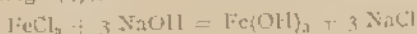
Erstens erkennen wir aus ihm, daß in der zuerst hergestellten Lösung, in der die von der Gleichung



stöchiometrisch geforderte Menge Kaliumsulfocyanat sicher bereits vorhanden war, trotzdem nicht alles vorhandene Eisenchlorid in Eisensulfocyanat übergeführt wurde.

Die Reaktion war also nicht vollständig von der linken nach der rechten Seite hin verlaufen, an einem gewissen Punkt war sie stehen geblieben, in einen Ruhezustand getreten.

Eine so sich abspielende Reaktion nennt man im Gegensatz zu Reaktionen, die, wie beispielsweise die Fällung des Eisenhydroxyds durch Natronlauge (97),



vollständig quantitativ von der einen nach der anderen Seite verlaufen, eine unvollständig verlaufende. Den Ruhezustand, in den sie schließlich gelangt, bezeichnet man als den Gleichgewichtszustand. Es stellt sich bei diesen Vorgängen ein „chemisches Gleichgewicht“ ein.

In einem solchen Gleichgewicht sind dann alle Körper enthalten, die aus den Ausgangsmaterialien entstehen können, aber auch noch ein Teil des unveränderten Ausgangsmaterials; in unserem Falle existieren also nach Gleichung (1) nebeneinander in der Lösung die vier Stoffe:



Zweitens zeigt uns der obige Versuch, daß in dem zweiten Teile der Lösung eine erneute Bildung von Ferrisulfocyanat durch Hinzufügen einer weiteren Menge einer der reagierenden Substanzen, des Kaliumsulfocyanats, erfolgt ist. Das zunächst vorhandene Gleichgewicht wurde also gestört und es stellte sich nach dem Zusatz ein neues Gleichgewicht mit anderem Gehalt an Eisenchlorid ein. Die Menge der einzelnen im Gleichgewicht gebildeten Stoffe hängt also von der Menge, der Masse der reagierenden Substanzen ab.

Der Verlauf einer chemischen Umsetzung ist demnach, und dies 104
gilt allgemein, nicht nur bedingt von der Natur und der chemischen Verwandtschaft der reagierenden Stoffe, ihrer „Essenz“, sondern er regelt sich weiter auch nach der bei der Reaktion vorhandenen Masse der wirkenden Substanzen. Dies ist die Lehre von Berthollet, die Lehre von der chemischen Massenwirkung.

Die meisten Reaktionen der analytischen Chemie, auch die meisten der bis hierhin behandelten, sind, praktisch wenigstens, vollständig verlaufende. Alle diejenigen Reaktionen verlaufen nämlich vollständig von der einen zur anderen Seite des Reaktionsschemas, bei denen im Laufe der Reaktion ein Reaktionsprodukt, sei es durch Unlöslichkeit, sei es durch Übergang in den gasförmigen Zustand, aus dem flüssigen

Reaktionsgemisch völlig *anscheinet*. Die meisten analytischen Reaktionen gründen sich aber eben auf *Ausscheiden unlöslicher Körper* oder auf *Austreiben gasförmiger*.

Für die meisten analytischen Reaktionen ist daher das *Gleichheitszeichen* angebracht, das beispielsweise in dem Schema



andenten soll, daß vor der Reaktion nur Calciumkarbonat und Salzsäure, nach der Reaktion nur Calciumchlorid vorhanden ist, da die Kohlensäure, als gasförmig, entwich. Die Reaktion mußte deshalb *vollständig* verlaufen.

Bei den anderen, unvollständig verlaufenden, zu einem *Gleichgewicht* führenden Reaktionen hingegen, die in der Analyse auch eine Rolle spielen, bei denen also *keine* oder nur eine *teilweise* *Ausscheidung eines Reaktionsproduktes* stattfindet, pflegt man sehr zweckmäßig das Gleichheitszeichen durch einen *Doppelpfeil* zu ersetzen, z. B. bei obiger Reaktion



Ein solcher Doppelpfeil bringt dann unsere oben beobachtete Tatsache direkt zum Ausdruck, daß man das Gleichgewicht durch eine Änderung der Menge der reagierenden Substanzen beliebig von einer Seite zur anderen verschieben kann, also alle vier Körper in ihm nebeneinander vorhanden sind.

- 105 Durch messende Prüfung solcher unvollständig verlaufender Reaktionen (auch „*umkehrbare*“ Reaktionen genannt) hat man die in (104) qualitativ angedeutete Lehre von der chemischen Massenwirkung mathematisch überraschend einfach formulieren können.

Verläuft ein umkehrbarer Vorgang nach dem allgemeinen Schema



und nennt man die *nach Eintritt des Gleichgewichts* vorhandenen Konzentrationen¹⁾ der einzelnen Bestandteile a, b, c, d, so gilt die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K \quad (2)$$

Es bedeutet hier K eine Zahlengröße, die für jede Reaktion charakteristisch ist und die *bei allen Konzentrationsänderungen konstant bleibt*, so lange Temperatur und Druck sich nicht ändern. Mögen sich die Konzentrationen selbst ändern; das *Verhältnis ihrer Produkte bleibt das gleiche*. Diese Gleichung (2) stellt die einfachste, für unsere Überlegungen aber zunächst ausreichende Form des *Massenwirkungsgesetzes* von Guldberg und Waage dar.

Ersetzen wir nunmehr, zur Anwendung auf unseren speziellen Fall, obiges Schema (1) durch unsere Reaktionsgleichung

¹⁾ Unter „Konzentration“ einer Substanz versteht man die in der *Volumeneinheit*, dem Liter oder dem Kubikzentimeter, von derselben enthaltenen Menge, ausgedrückt nicht in Gramm, sondern in chemischem Maß, in Gramm-Molekeln, *Molen*.



so sehen wir¹⁾ unmittelbar aus (2), daß bei willkürlicher Vergrößerung der Konzentration *b* (durch Hinzufügung von CNSK nach Eintritt des ersten Gleichgewichts) die Konstanz von *K* nur dadurch erhalten bleiben kann, daß sich der Faktor *a*, die Konzentration des FeCl_3 , verkleinert. Dies kann aber nur dadurch erfolgen, daß andererseits die Konzentration *c* (und *d*), also die Menge des roten Eisensulfocyanats, nach dem erneuten Zusatz von CNSK zunimmt, genau entsprechend unserer obigen direkten Beobachtung.

Mangan. Mn. 54,9.

Vorkommen: Als Oxyd: Braunstein (*Pyrolusit*) MnO_2 , Braunit Mn_2O_3 , Hausmannit Mn_2O_4 . Als Hydroxyd: Mangunit $\text{MnO}(\text{OH})$. Als Karbonat: Manganspat CO_3Mn u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Mangan, weiß, hart, von der Dichte 7,2, wird von verdünnten Säuren, besonders leicht von Salpetersäure, zu Mangansalz gelöst. Das Mangan zeigt in seinen Verbindungen einen sehr starken Wechsel der Wertigkeit. Es erscheint als 2-, 3-, 4-, 6- und 7-wertiges Element. Das 2- und 3-wertige Mangan bildet mit Sauerstoff basische, das 1-, 6- und 7-wertige mit Sauerstoff saure Körper.

Mangansalze		Manganverbindungen		Manganite
in Lösung blaßrötlich		braun	braun	braun
II $\text{Mn}(\text{OH})$ Manganhydroxyd	II CO_3Mn Mangan-karbonat	II MnCl_2 Mangan-chlorid	III $\text{Mn}(\text{OH})_3$ Manganhydroxyd	IV MnO_2 Mangandioxyd-anhydrid (Mangansuperoxyd)

¹⁾ Eine Bemerkung darf, um Mißverständnissen vorzubeugen, nicht unterdrückt werden. Die einfache Gleichung (2) gilt nur für den speziellen Fall, daß in der Reaktionsgleichung von den Körpern A und B je eine Molekel auftreten und daß aus ihnen bei völligem Umsatz auch je eine Molekel C und D entsteht.

Treten aber in der Reaktionsgleichung von der gleichen Molekelart zwei oder mehrere Molekeln auf, so ist in der Massenwirkungsgleichung die Konzentration dieser Molekelart in die zweite bzw. die entsprechend höhere Potenz zu erheben.

Auf Grund der Reaktionsgleichung 102 müßte also die Massenwirkungsgleichung für die Eisensulfocyanidbildung in Wirklichkeit lauten

$$\frac{a \cdot b^3}{c \cdot d^3} = K.$$

Für die Schlußfolgerungen des Textes genügt uns aber die Verwendung der einfachen Gleichung (2).

Manganate

grün



Kaliummanganat, OK
 Mangansaures Kalium OK

Permanganate

rot



Kaliumpermanganat $\text{Mn} \equiv \text{O}$
 Kaliumpermangansaures Kalium $-\text{OK}$.

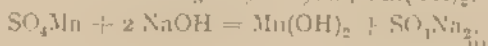
Manganverbindungen in der Heilkunde: Mangansalze, meist das *Karbonat* CO_3Mn (*Manganum carbonicum*) (siehe Versuch 109), finden eine allerdings sehr beschränkte *innerliche* Verwendung bei Chlorose und Anämie.

Das Kaliumsalz der Übermangansäure, *Kaliumpermanganat*, MnO_4K (*Kalium permanganicum*) (siehe Versuch 112) wird seiner stark oxydierenden Wirkung wegen vielfach als desinfizierendes und desodorisierendes Mittel angewendet. Da es schon in einer Verdünnung von 1:1000 die Bakterien abtötet, dient seine verdünnte Lösung häufig als Mundwasser.

Versuchsmaterial: *Mangansulfat* (*Schwefelsaures Manganoxydul*)



- 106 1. *Naatronlauge*, einer Lösung des Salzes im Überschuß zugesetzt, fällt weißes *Manganhydroxydul*, Mn(OH)_2 .



An der Luft oxydiert dieses sich rasch höher, zu Mn(OH)_3 und bräunt sich dadurch.



- 107 2. *Ammoniak* bewirkt in neutralen Lösungen eine *teilweise* Fällung des gleichen Niederschlags von Mn(OH)_2 .

Man versetze die Manganlösung vor dem NH_3 -Zusatz mit *Ammonchlorid*. Es entsteht jetzt *keine* Fällung. Beim Stehen an der Luft trübt sich die klare Lösung allerdings, infolge von

Oxydation und Ausscheidung von Mn(OH)_3 .

- 108 3. *Bromwasser* sowie auch *Wasserstoffsuperoxyd* verändern in der neutralen oder angesäuerten Manganlösung nichts. Macht man die Lösung weiter *alkalisch*, durch Zusatz von *Naatronlauge* oder auch *Natriumkarbonat*, so fällt ein *schwarzbrauner* Niederschlag von *manganiger Säure*, Mangan-
^{IV}
 superoxydhydrat, Mn(OH)_4 .

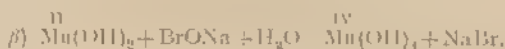
Empfindliche, zur Fällung des Mangans häufig angewendete Reaktion.

Diese Reaktion zwischen Brom, Mangan und Naatronlauge läßt sich in zwei Phasen zerlegen.

Zunächst bildet sich aus Brom und Natriumhydroxyd *Natriumhypobromit*, unterbromigsaures Natrium, BrONa .

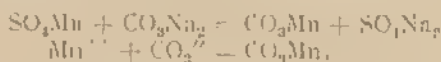


Das Natriumhypobromit ist nun ein starkes Oxydationsmittel; es gibt seinen Sauerstoff an das durch das NaOH gleichzeitig gefällte Mn(OH)_2 (106) unter Bildung von Mn(OH)_3 ab, indem es selbst zu Natriumbromid wird.

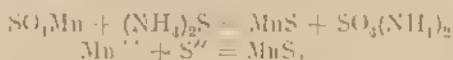


Selbstverständlich kann bei obiger Reaktion das Bromwasser durch Chlorwasser ersetzt werden (man führe die Reaktion auch in dieser Weise aus); ebenso kann man sich anstatt einer Mischung aus Brom und Natronlauge auch einer fertigen Lösung von *Natriumhypobromit* oder *Natriumhypochlorit* bedienen. Die oben gegebene Ausführungsweise mit Bromwasser ist nur die bequemste.

4. *Natriumkarbonat* oder auch *Ammoniumkarbonat* liefern 109 einen Niederschlag von weißem, an der Luft sich *nicht* oxydierenden *Mangankarbonat*, CO_3Mn .



5. *Schwefelammonium*, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, bewirkt eine Fällung von 110 gelblichem fleischfarbenem *Mangansulfid*, MnS , leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.



Das MnS ist gleichfalls *leicht löslich* in *Essigsäure*. Wichtiger Unterschied von ZnS , das in *Essigsäure* unlöslich ist. Hierauf gründet sich eine Trennung des Zinks vom Mangan.

Versucht man das frisch gefällte MnS abzufiltrieren, so gelingt dies nicht leicht. Es geht eine Flüssigkeit durch das Filter, die in der Durchsicht oft klar, in der Aufsicht trübe erscheint. In dieser Flüssigkeit ist das Mangansulfid in eigentümlicher Verteilung vorhanden, in *kollidaler Lösung*. Durch Erhitzen der *Fällungsflüssigkeit* mit *Niederschlag*, unter Zusatz eines Salzes, z. B. *Ammonacetat*, gelingt es, klare Filtrate zu erhalten. Näheres über „kolloidale“ Lösungen siehe 113.

Der schärfste analytische Nachweis des Mangans beruht auf der Bildung der charakteristisch gefärbten höheren Oxydationsstufen desselben, der *Mangansäure* und der *Übermangansäure*.

- *6. Man mische eine ganz kleine *Spur* Mangansulfat (etwa 111 einen halben Stecknadelkopf oder noch weniger) mit einer Federnессerspitze voll eines Gemenges von drei

Teilen Soda und einem Teil Salpeter und erhitzte dieses trockene Gemisch auf einem Platinblech oder einem Porzellanliegendeblech über der Bunsenflamme bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zeigt sich die Schmelze intensiv grün gefärbt durch Bildung von *mangansaurem Kalium*, MnO_4K_2 .

- 112 *7. Man bringt eine ganz kleine Spur Manganosulfat in einen Reagierzylinder mit einigen cc Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, setzt eine Feilmesserspitze voll Bleisuperoxyd, PbO_2 , oder auch Mennige, Pb_3O_4 , zu und kocht einige Minuten. Dann läßt man absetzen (nicht abfiltrieren!). Die überstehende Flüssigkeit (gegebenenfalls verdünnen!) ist intensiv rot gefärbt durch Bildung von *Übermangansäure*, MnO_4H .

Die im letzten Versuche gebildete Übermangansäure ist in ihrem Zustande nicht beständig; wohl ist aber recht beständig ihr Kaliumsalz, das Kaliumpermanganat, MnO_4K , welches in dunkelviolett, gut ausgebildeten Kristallen fabrikmäßig in großen Mengen hergestellt wird (S. 56). Dasselbe dient in der Chemie als kräftiges *Oxidationsmittel*. Es führt andere Körper, wie z. B. Eisen aus der Oxydul- in die Oxydstufe über, es oxydiert viele organische Substanzen zu Kohlensäure, Wasser usw., während es selbst bei diesen Vorgängen zu *Manganosulfat* reduziert wird. Aus diesem Grunde muß die Filtration der in Versuch 112 resultierenden Flüssigkeit vermieden werden. Etwa gebildete Übermangansäure würde leicht durch die organische Substanz (Cellulose) des Filters reduziert werden und dadurch der Wahrnehmung entgehen.

113

Kolloidale Lösungen.

Unter *kolloidalen Lösungen*, auch *Pseudolösungen* genannt, versteht man äußerst feine Suspensionen, d. h. Aufschlämmungen fester Körper in Wasser. Wegen der außerordentlichen Kleinheit der suspendierten Teilchen lassen sie sich in üblicher Weise, durch Filtration, nicht abtrennen; das Ganze macht vielmehr, auch für das Auge, den Eindruck einer homogenen Lösung. Allerdings mit Unterschieden des Grades. Manche kolloidale Lösung erscheint dem Auge völlig klar, bei auf- wie im durchfallenden Lichte; andere Pseudolösungen sind nur im durchfallenden Lichte durchsichtig, im auffallenden Lichte erscheinen sie mehr oder weniger trübe. Aber auch in einer durchaus klar erscheinenden Lösung, neuerdings vielfach „Sol“ genannt, läßt sich die Heterogenität mit ganz besonderen optischen Hilfsmitteln (Ultra- mikroskop) nachweisen.

Die für den Chemiker oft sehr lästige Bildung von kolloidalen Lösungen beobachten wir in der anorganischen Chemie hauptsächlich

- a) bei frisch gefällten Sulfiden, besonders von Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Arsen.
- b) bei frischen Fällungen von Kieselsäure, Zinnsäure usw.,

- c) bei den Hydroxyden des Eisens und Aluminiums,
d) bei Reduktion von edleren Metallen in sehr verdünnten Lösungen.

Werden die kleinen Teilchen der kolloidalen Lösung zu größeren vereinigt, so ist die Pseudolösung zerstört: die entstandenen größeren Teilchen lassen sich abfiltrieren.

Zur Herbeiführung dieser *Kongulation* oder „Ausflockung“ stehen uns besonders zwei Mittel zu Gebote:

- a) Zusatz von *Elektrolyten*, insbesondere von *Säuren* und *Salzen*,
b) *Temperaturerhöhung*, Kochen der Pseudolösung.

Von einem dritten wirksamen Mittel, Durchsenden eines elektrischen Stromes durch die Pseudolösung, wird in der Praxis wenig Gebrauch gemacht —

Eine große Rolle spielen die kolloidalen Lösungen mit ihre Eigenschaften in der physiologischen Chemie: die für den Lebensprozeß wichtigsten Stoffe, Albuminstoffe, Albumosen, Leim, Glykogen usw. stellen gelöst „kolloidale Lösungen“ dar.

Zink [Zincum]. Zn, 65,3.

Vorkommen: *Rotzinkerz* (Zinkit) ZnO , *Zinkspat* (Edelgalmes) ZnCO_3 , *Zinkblende* ZnS , *Kieselsinkerz* $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Zink, bläulich, weiß, spröde, von der Dichte 6,9—7,2, löst sich unter Wasserstoffentwicklung leicht in verdünnten Säuren, langsam auch in Alkalilösungen, und bei feiner Zerteilung sogar in Ammoniak. Das Zink bildet nur eine Oxydationsstufe; es erscheint stets als *zweiwertiges* Element.

$\text{Zn}^{\text{OH}}_{\text{OH}}$	ZnO	ZnCl_2	SO_4Zn
Zinkhydroxyd	Zinkoxyd	Zinkchlorid	Zinksulfat (Zinkasapril)

Zinkverbindungen in der Heilkunde: Zinkverbindungen werden in der Heilkunde *innerlich* jetzt wenig, nur in ganz speziellen Fällen verwendet; viel mehr kommen sie für *äußerlichen* Gebrauch in Betracht. Die Zinksalze entwickeln hierbei adstringierende, je nach der Art des Salzes sogar atzende Wirkung. Als Adstringens verwendet man meist Lösungen des *Zinksulfats*, SO_4Zn (Zincum sulfuratum); als starkes Ätzmittel das *Chlorid*, ZnCl_2 (Zincum chloratum) in fester Substanz und in Lösung; als austrocknendes und Wundmittel die *Sauerstoffverbindung*, das *Zinkoxyd*, ZnO (Zincum oxydatum). Gleichen äußerlichen Zwecken dienen auch verschiedene salzartige Verbindungen des Zinks mit desinfizierend wirkenden Benzolabkömmlingen, z. B. *Zinkphenolsulfat*, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{Zn}$ (Zincum sulfur-carbolicum) usw.

Die Zahnheilkunde verwendet das *Zinkoxychlorid*, manchmal auch das *Zinkoxysulfat*, weiter auch das *Zinkoxyphosphat* zur Ausfüllung von Wurzelkanälen (s. S. 65).

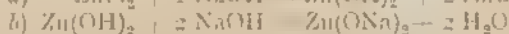
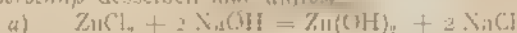
Versuchsmaterial: *Metallisches Zink, Zn.*

- 114 Man löse ein Stück metallisches Zink in einem Kolben in verdünnter Salzsäure auf, koche dann, bis die Gasentwicklung (H_2) beendigt ist und noch Zink im Überschuß unangegriffen bleibt.



Die klare, neutrale, Zinkchlorid enthaltende Lösung versetze man in einzelnen Teilen:

- 115 1. mit *Natriumhydroxyd*. Es fällt zuerst weißes *Zinkhydroxyd*, $Zn(OH)_2$, welches sich bei weiterem Zusatz des Reagens in *Überschuß* desselben *klar auflöst*.

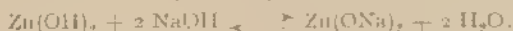


oder



Die lösliche Verbindung $Zn \begin{smallmatrix} ONa \\ ONa \end{smallmatrix}$ führt den Namen *Natriumzinkat*; sie ist ein vollständiges Analogon zum Natriumaluminat (78) und Natriumphosphit (112); das elementare positive Zinkion Zn^{++} ist jetzt zum negativen, zum Anion ZnO^{--} geworden.

Erhitzt man die verdünnte Lösung des Natriumzinkats zum Sieden (man stelle den Versuch in einem *Kölbehen* an, des Stoßens wegen), so erfolgt, wenn kein allzugroßer Überschuß von NaOH vorhanden, rückwärts Zersetzung des Salzes, des Zinkats in freie Base NaOH und freie Säure $Zn(OH)_2$ unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Das freigewordene Zinkhydroxyd fällt dann zum größten Teile wieder heraus. Bei höherer Temperatur gilt also das Gleichgewicht (103)



Einen solchen Vorgang der Zersetzung eines Salzes durch Wasser nennt man „*Hydrolyse*“. (Näheres hierüber 120.)

- 116 2. mit *Ammoniak* oder auch *Ammoniumkarbonat*. Es entsteht ein weißer Niederschlag von $Zn(OH)_2$, der sich im Überschuß des Fällungsmittels *sehr leicht auflöst*.

In der Lösung ist nicht etwa, analog dem Vorgang in 113, Ammoniumzinkat, $Zn \begin{smallmatrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{smallmatrix}$, enthalten, sondern vielmehr ein *ammoniakhaltiges komplexes Zinksalz*, etwa der Form $\{Zn(NH_3)_4\}Cl_2$. An Stelle des elementaren Kations Zn^{++} findet sich also in dieser Verbindung jetzt das komplexe Kation $[Zn(NH_3)_4]^{++}$.

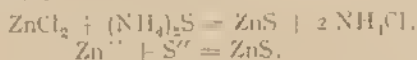
Auf der Bildung ähnlicher Komplexe mit Ammoniak beruht die früher beobachtete Löslichkeit des $Mn(OH)_2$ (107), $Cu(OH)_2$ (23) usw. in Ammoniak.

Solche komplexen Ammoniakverbindungen haben durchgängig einen viel geringeren „Grad der Komplexität“ als die komplexen Cyanverbindungen, die wir bis jetzt kennen lernten. Infolgedessen erleiden die analytischen Reaktionen in solchen ammoniakalischen Metallhydroxydösungen meist nur unwesentliche Beeinträchtigung (90)

3. mit Natriumkarbonat. Es fällt, im Überschuß des Fällungs- 17
mittels unlöslich, weißes Zinkkarbonat.



- *4. mit Schwefelammonium. Es schlägt sich weißes Zinksulfid 118
nieder; in Salzsäure löslich, unlöslich jedoch in verdünnter
Essigsäure (vgl. 110).



Das frisch gefällte Zinksulfid läßt sich schwer abfiltrieren. Es geht „kolloidal“ gelöst (vgl. 110, 113) durch das Filter. Erst durch längeres Kochen unter Zusatz von Natriumacetat können klare Filtrate erhalten werden.

- *5. mit Schwefelwasserstoff, nachdem die Flüssigkeit mit 119
Salzsäure genügend sauer gemacht wurde. Es entsteht
kein Niederschlag.

Man versetze die Flüssigkeit darauf mit ziemlich viel Natrium-
acetat, so daß ihre freie, viel Wasserstoffion enthaltende, starke
Salzsäure nach dem Schema



größtenteils in Natriumchlorid und in die schwache, sehr wenig
Wasserstoffion abspaltende Essigsäure umgesetzt wird (57; 2).
Jetzt fällt weißes Schwefelzink, ZnS , heraus.

Die Reaktion (118) bzw. (119) ist besonders charakteristisch für
Zink, da von den bekannteren Metallen Zink das einzige ist, welches
ein ungefärbtes Sulfid liefert.

Hydrolyse der Salze.

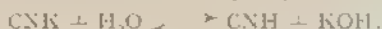
120

Unter Hydrolyse oder Hydrolytischer Dissoziation der Salze ver-
stehen wir eine häufig zu beobachtende Zerlegung gewisser Salze
durch das Lösungswasser. Sie äußert sich darin, daß das betreffende
Salz unter Teilnahme der Elemente des Wassers zum Teil in freie Säure

und freie Base zerfällt. Häufig ist mit dem Vorgang der Hydrolyse eine Abscheidung der Base, des Metallhydroxydes (113) oder auch eines basischen Salzes (13, 14) verbunden; aber dies ist nicht notwendig, die Hydrolyse vollzieht sich sehr häufig auch in klarbleibenden Lösungen.

So beobachten wir z. B. an der Lösung des Natriumkarbonats CO_3Na_2 , das der chemischen Formel nach ein *neutrales* Salz darstellt, eine *stark alkalische* Reaktion; das gleiche gilt von der Lösung des der Formel nach ebenfalls neutralen Kaliumcyanids KCN.

In der Lösung des Kaliumcyanids beispielsweise erkennen wir durch die alkalische Reaktion das KOH, daneben aber auch *freie* Blausäure durch den Geruch und durch ihre Abblasbarkeit mittels eines Luftstromes. Wir haben in einer solchen Lösung also vier Körper und es besteht in ihr das „hydrolytische Gleichgewicht“



Wie dieses Schema unmittelbar zeigt, ist die Hydrolyse der gleiche Vorgang wie die Neutralisation, nur in entgegengesetzter Richtung verlaufend.

Neben diesem hydrolytischen Gleichgewicht findet sich in einer solchen Salzlösung noch ein anderes, das normale elektrolytische, das durch die Ionenspaltung des Salzes, die Ionisation, hervorgerufen ist (52 u. I.)



Beide Dissoziationen, die hydrolytische und elektrolytische, sind begrifflich scharf auseinander zu halten.

Die Erscheinung der Hydrolyse eines Salzes tritt jedesmal ein, wenn von den zwei Bestandteilen, aus denen das Salz entstanden ist, wenigstens einer, sei es die Base, sei es die Säure, für sich in freiem Zustande schwach elektrolytisch dissoziiert ist, also in freiem Zustand eine schwache Base oder eine schwache Säure darstellt (53). In den rhen von uns gewählten Beispielen waren die Säuren, CNH und CO_2H_2 , die „schwachen“ Bestandteile der betreffenden Salze.

- 121 Das Auftreten der Hydrolyse ist eine direkte Wirkung des Lösungswassers. Die Hydrolyse wird nämlich durch den Umstand hervorgerufen, daß das Wasser, welches praktisch als undissoziiert angesehen werden kann, doch immer eine, wenn auch sehr kleine Menge H' und OH' enthält. Diese Ionen treten nun mit den durch die elektrolytische Dissoziation gebildeten Ionen des Salzes zu freier Säure und zu Hydroxyd zusammen. Im Beispiel des KCN bildet sich also aus $[\text{H}'\text{OH}]$ und K' einerseits das KOH, aus CN' andererseits die Säure CNH. Hier die entstehende Blausäure CNH ist eine so schwache Säure, d. h. so wenig ionisiert, daß sie praktisch kein H' abspaltet, also nicht sauer reagiert. Das KOH aber ist sehr stark ionisiert und ruft durch das von ihm abgespaltene OH' die alkalische Reaktion der Lösung hervor.

Wenden wir das Schema der Hydrolyse nun einmal auf ein Salz des Typus NaCl an



Wir erkennen sofort, daß in diesem Falle die Hydrolyse nicht merklich werden kann. Denn die hier entstehenden Körper NaOH und HCl sind praktisch gleich stark ionisiert. Es werden sich also die von ihnen abgespaltenen OH^- bzw. H^+ -Ionen, da sie praktisch in gleicher Menge vorhanden sind, miteinander zu Wasser vereinigen; eine merkliche Zerlegung des Salzes in freie Säure und freie Base findet nicht statt, die Lösung bleibt praktisch neutral.

Die Hydrolyse, die sich demnach, wie oben gesagt, auf die Salze schwacher Säuren oder schwacher Basen beschränkt, tritt bei den einzelnen Salzen in verschiedenem Grade auf.

In 0,1 normaler Lösung (S. 142, 143) ist bei 25° beispielsweise:

Reaktion der Lösung:

Natriumkarbonat CO_3Na_2	zu 3,2%	} alkalisch
Kaliumcyanid KCN	zu 1,1%	
Aluminiumchlorid AlCl_3	zu 2%	} sauer

hydrolytisch gespalten.

Steigert man die Temperatur der Lösung eines solchen Salzes, so steigt auch der Grad der Hydrolyse stark an.

IV. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.

Ba 137,4; Sr 87,6; Ca 40,1; Mg 24,3.

Vorkommen: Am häufigsten findet sich, stets nur in gebundener Form, das Calcium und Magnesium; viel weniger häufig das Baryum und Strontium.

Calcium: *Kalkspat* (Kalkstein, Kreide, Marmor) CaCO_3 ; *Dolomit* $(\text{MgCa})(\text{CO}_3)_2$; *Gips* $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; *Anhydrit* CaSO_4 ; *Flußspat* CaF_2 ; *Phosphorit* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; *Apatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$. Zahlreiche Ca-haltige Silikate.

Magnesium: *Magnesit* MgCO_3 ; *Dolomit* $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$; *Spinell* $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; *Karnallit* $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; *Kainit* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$; *Olivin* Mg_2SiO_4 und viele andere Silikate.

Baryum: *Schwerspat* BaSO_4 ; *Witherit* BaCO_3 .

Strontium: *Celestin* SrSO_4 ; *Strontianit* SrCO_3 .

Allgemein chemisches Verhalten: Alle Metalle der alkalischen Erden sind weiße *Leichtmetalle* (Dichte bei Ba 3,75; Sr 2,5; Ca 1,55; Mg 1,75, also steigend mit dem Atomgewicht), unedel, schon an der Luft um so stärker sich oxydierend, je höher das Atomgewicht ist; von großer Neigung in den Ionenzustand überzugehen, daher mit größter Leichtigkeit in jeder Säure unter Wasserstoffverdrängung sich lösend. Die Metalle der alkalischen Erden sind *zweiwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

$\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	CaCl_2	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	SO_4Ca
Calciumhydroxyd	Calciumchlorid	Calciumnitrat	Calciumsulfat (Gips)

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems der Elemente (siehe Anhang) und sind in den Eigenschaften ihrer Verbindungen einander sehr ähnlich. Die auftretenden Unterschiede sind mehr Unterschiede des Grades und hängen im allgemeinen ihrem Grade nach ab von dem Atomgewicht des Erdmetalls.

Es zeigt sich dies beispielsweise in der Löslichkeit ihrer Hydroxyde, Sulfate und Chromate in Wasser. Ordnet man die betreffenden Metalle nach den Atomgewichten in die Reihe

Atomgewicht	137	87	40	24
	Ba	Sr	Ca	Mg

so fällt in der Pfeilrichtung, also mit fallendem Atomgewicht, stetig die Löslichkeit der Hydroxyde und es steigt stetig die Löslichkeit der Sulfate und Chromate.

Nachstehende Zahlen zeigen dies unmittelbar.

Ein Liter Wasser löst bei mittlerer Temperatur

Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	
33	7.5	1.5	0.16	Gramm
BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	
0.000	0.14	2.1	362	Gramm
BaCrO ₄	SrCrO ₄	CaCrO ₄	MgCrO ₄	
0.011	1.1	1	71	Gramm

Erdalkalimetallverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen der Erdalkalimetalle sind die des *Baryums*, wenigstens die löslichen, *starke Gifte*. Die des *Strontiums* zeigen ähnliche, aber ganz bedeutend schwächere Wirkung. Die löslichen Salze des *Calciums* sind *keine Gifte*, vielmehr nicht nur ständige lebensnotwendige Bestandteile des Organismus und daher auch der Nahrung, sondern sie spielen neuerdings auch eine wichtige Rolle in der Therapie zahlreicher Krankheiten (Hautkrankheiten, Blutungen, Herzschwäche, Entzündungen usw.). Genau wie die *chemischen* Eigenschaften (siehe oben) sind also auch die *physiologischen* Eigenschaften der Verbindungen dieser drei chemisch einander so nahe stehenden Elemente eine *Funktion ihres Atomgewichts*: die Giftigkeit fällt mit dem Fallen des Atomgewichts.

Barium- und Strontiumpräparate werden in der Heilkunde nicht verwendet. Das *Calcium* liefert das *Hydroxyd*, Ca(OH)_2 , das in gesättigter wässriger Lösung als „*Kalkwasser*“ (*Aqua Calcariae*, *Aqua Calcis*, ca. 0,25% Ca(OH)_2 haltend) *innerlich* und *äußerlich* Verwendung findet. *Innerlich* dienen als Heilmittel noch das *Karbonat*, CO_3Ca (*Calcium carbonicum praecipitatum*), das *Phosphat*, PO_4HCa (*Calcium phosphoricum*), vor allem das *Chlorid*, CaCl_2 (*Calcium chloratum*) und das *milchsaurer Calcium* (*Calcium lacticum*).

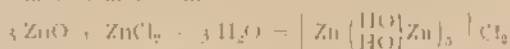
Für die Chirurgie hat das *Sulfat des Calciums*, und zwar dessen „*Halbhydrat*“ $2\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, der sog. *gebrannte Gips* (*Calcium sulfuricum natum*) Bedeutung. Mit wenig Wasser angerührt, geht die breiartige Masse des Halbhydrats durch Kristallwasseraufnahme rasch in eine feste zusammenhängende Masse des *Dihydrates*, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, über (Gipsverbände) (s. f. S.).

Das unlösliche *Baryumsulfat* (Versuch 128) dient neuerdings als diagnostisches Hilfsmittel; nach Einführung größerer Mengen gelingt es deutliche *Röntgenbilder* von Magen und Darm zu erhalten.

Erhärtungserscheinungen infolge chemischer Vorgänge bei Zementen und Amalgamen.

Wie vorstehend ausgeführt, erhärtet der Gipsstein dadurch, daß dem Wasser aus der flüssigen Form in die feste des *Kristallwassers* abgezogen. Andere, ebenfalls für die *Heilkunde* nutzbar gemachte Erhärtungserscheinungen beruhen z. T. auf Ähnlichem, aber etwas weitergehenden *chemischen Vorgängen*.

So ist das Hartwerden der in der *Zahnheilkunde* zu Füllungen benutzten sog. „*Zemente*“¹⁾ gleichfalls durch „*Wasserbindung*“ bedingt, die aber hier in erster Linie durch die Entstehung *basischer Salze*, Oxydsalze (8), erfolgt. Es erhärtet z. B. der sog. *Zinkphosphatzement*, eine Mischung von Zinkphosphatlösung mit Zinkoxyd, infolge der Bildung von festen *Zinkphosphaten* sehr verschiedener Zusammensetzung z. B. mit einem von ihnen anzudeuten, des kristallisierten $3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, das nach dem Schema



entsteht.

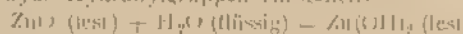
Analoge feste Oxydsalze liefert der *Zinksulfatzement*, eine Mischung aus Zinksulfatlösung und Zinkoxyd, z. B. den Körper $\left[\text{Zn} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Zn} \right]_n \text{SO}_4$, der erfahrungsgemäß, je nach den Umständen, nehmlich nach 3 oder 5 oder 7 mol Wasser in Form von Kristallwasser zu binden vermag.

Bei den *Phosphatzementen*, Mischungen von sirupösen Orthophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, mit Zinkoxyd (gegebenenfalls unter geringfügigem Zusatz von anderen Oxyden, CaO , MgO , Al_2O_3), tritt zunächst Neutralisation der freien Säure ein.



und das normale Phosphat liefert dann mit dem überschüssigen Zinkoxyd und Wasser mannigfache *Oxyphosphate*. So kennen wir z. B. als einfachstes das kristallisierte Oxyphosphat $\left[\text{Zn} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Zn} \right]_n \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das auch in der Natur als *Turbidit* vorkommt. Enthält die Orthophosphorsäure kleine Mengen von Pyro- oder Metaphosphorsäure ($3\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), so bilden sich daneben entsprechende Salze und Oxydsalze dieser Säuren.

Die Erhärtung in allen diesen Fällen vollzieht sich also, von etwaeiger, nebenher gehender Kristallwasserbildung abgesehen, ganz allgemein gesprochen dadurch, daß aus dem Wasser und dem Sauerstoff des Oxyds Hydroxylgruppen entstehen:



¹⁾ Der Name (caementum) ist hergenommen vom „Zement“, dem hydraulischen Mörtel der Technik, dessen im einzelnen nach wenig geklärter Erhärtungsprozeß sich an Kalzium- und Tonerdesilikaten abspielt.

Wesentlich anders, und zwar viel verwickelter liegen die Verhältnisse bei den in der *Zahnheilkunde* in noch viel größerem Umfang als Füllmaterial benutzten *Amalgamen*, den quecksilberhaltigen *Metalllegierungen*.

• Eine *Legierung*, wie sie sich aus zwei Metallen durch Zusammenschmelzen erhalten läßt, ist in geschmolzenem Zustande ganz einheitlich, in erstarrtem jedoch durchaus nicht. Sie besteht alsdann vielmehr aus Kristallen von unter Umständen sehr verschiedener Art.

Schmilzt man ein Metall mit einer kleinen Menge eines anderen zusammen, so liegt der Schmelzpunkt der entstandenen Legierung stets niedriger als der des ersten Metalls, und er sinkt um so weiter, je mehr von dem zweiten Metall zugesetzt wird. Aber des Sinkens der Schmelzpunktes hat eine Grenze. Man gelangt bei ständigem Zusatz des zweiten Metalls zu einer *Legierung* *niedersten Schmelzpunktes*. Diese Legierung, die für jedes Metallpaar eine ganz bestimmte *prozentische Zusammensetzung* besitzt, nennt man die *eutektische Legierung* oder das *Eutektikum* des betreffenden Metallpaares. Ein solches Eutektikum verhält sich wie ein einfaches Metall, es schmilzt stets bei dem gleichen Temperaturpunkt und beim teilweisen Erstarren der Schmelze hat der *erstarrte* Anteil genau die *gleiche prozentische Zusammensetzung* wie der *flüssig* gebliebene. Eine Legierung eutektischer Zusammensetzung besteht daher nach dem Erstarren, wie man mikroskopisch sich überzeugen kann, aus einem Haufwerk *feiner nebeneinanderliegender Kristalle* je beider Komponenten.

Besitzt jedoch, wie es meistens der Fall sein wird, eine Legierung *nicht gerade* die Zusammensetzung des Eutektikums, sondern enthält sie einen Überschuß des einen oder des anderen Metalls, so kristallisiert beim Erstarren zunächst von diesem Überschuß etwas aus und bei allmählichem Sinken der Temperatur immer mehr, und zwar in *größeren Kristallen*, bis dadurch schließlich die *Schmelze* die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht. Alsdann kristallisiert das *Eutektikum* als solches aus. Eine erstarrte Legierung dieser Art besteht daher aus *teilkristallisiertem Eutektikum*, in dem die *größeren Kristalle* der überschüssigen Komponente eingebettet sind.

Nun haben aber die meisten Metalle weiter noch die *Eigentümlichkeit*, daß sie miteinander zu *starken Verbindungen* verschiedener Art zusammenzutreten können. Solche Verbindungen sind zunächst einmal *chemische Individuen*, d. h. sie bilden sich aus den Komponenten in ganz bestimmten *stöchiometrischen Verhältnissen*. So kennen wir z. B. AlMg_2 , NaSb und Na_2Sb , Cu_2Cd , AuSn , Au_2Pt und AuPt_2 , NiSb und Ni_3Sb_2 u. s. Aber es gibt auch andre *starke Verbindungen* mehr *physikalischer* Natur, *Kristallverbindungen*. Deren Kristalle sind in sich gleichfalls ganz einheitlich, aber ihre Zusammensetzung folgt *nicht* den Gesetzen der konstanten und einfachen Proportionen. Sie hängt vielmehr von den äußeren Umständen ab, d. h. von den gerade vorhandenen relativen Mengen der Komponenten, und die Eigenschaften dieser Kristalle ändern sich genau proportional den zufälligen Mengen ihrer Komponenten, die sie gerade in sich schließen. Solche kristallisierten Gebilde bezeichnet man als *Mischkristalle*.

So kommt es denn, daß geschmolzene Legierungen aus zwei Metallen, die miteinander Verbindungen beider Arten liefern, ein Erstarrungsprodukt ergeben können, das besteht 1. aus festem *Eutektikum*, 2. aus den größeren Kristallen einer *Komponente*, 3. aus kristallisierten chemischen *Verbindungen*, 4. aus *Mischkristallen*.

Mit dem Erstarren sind aber die Vorgänge meist noch nicht abgeschlossen. Auch in erstarrten Legierungen spielen sich noch weitere Umsetzungen zwischen den Gemengteilen ab, Bildung von Verbindungen, polymorphe Umwandlungen (125) usw., und erst nach kürzerer oder längerer Zeit wird der endgültige Ruhezustand, das „Gleichgewicht“, in der Legierung erreicht. Besteht die Legierung endlich nicht aus zwei, sondern aus mehreren Metallen, so werden die Verhältnisse natürlich noch verwickelter.

Alle diese Erstarrungserscheinungen finden sich natürlich ebenso auch bei den quecksilberhaltigen Legierungen, den in der Zahnheilkunde so vielfach benutzten *Amalgamen* (besonders mit Cu, Ag, Sn usw.). Aber sie erfahren durch die Beteiligung des Quecksilbers nach verschiedenen Richtungen hin hier noch gewisse Modifikationen. Im Zusammenhang mit dem sehr niedrigen Schmelzpunkt des Quecksilbers (-39°C) liegen auch die Erstarrungs- bzw. Erweichungspunkte der Amalgame wesentlich niedriger als die der meisten sonstigen Legierungen. Ein zu einer bereits gehärteten Legierung oder festem Amalgam willkürlich zugesetzter Überschuß von Quecksilber löst weiter aus diesen Gemengteile auf, es bilden sich beim Erwärmen *übersättigte Lösungen* aus, aus denen beim Erkalten allmählich dann wieder feste Massen zur Abscheidung gelangen. Mit der Zusammensetzung, insbesondere dem Quecksilbergehalt des Amalgams, ändern sich sonach in schwer übersichtlicher Weise auch die Art sowohl wie der zeitliche Verlauf des Erhärtungsvorgangs. Zugleich damit auch manche für die Anwendung in der Praxis wichtige Eigenschaften der Füllmasse, ihr spezifisches Volumen usw.

Gerade bei den Amalgamen der Innfüll in Betracht kommenden Metalle steht eine wissenschaftliche Durchberatung nach obigen Gesichtspunkten vielfach noch aus, und auf das bekannt Gewordene, zum Teil Unsichere, näher einzugehen, verbietet Zweck und Rahmen des Buches. So müssen die gegebenen Andeutungen allgemeiner Art über das Wesen der Erhärtungserscheinungen an dieser Stelle genügen.

Reaktionen auf Baryum, Strontium, Calcium.

Alle diese Erdmetalle bilden in Lösung nur farblose und dazu stets zweiwertige Ionen. Übergänge in verschiedene Wertigkeitsstufen kommen also bei ihnen nicht vor. Ebenso neigen sie nicht zur Komplexbildung.

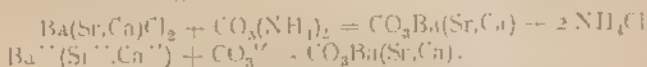
Die analytischen *Reaktionen* auf die verschiedenen Erdmetalle sind aus diesen Ursachen wenig mannigfaltig und die Trennung der einzelnen Glieder der Gruppe bzw. deren Nachweis bietet gewisse *Schwierigkeiten*.

Als Versuchsmaterial verwende man drei Lösungen, welche je 2–3 g des Chlorids oder Nitrats des betreffenden Erdmetalls in 100 cc enthalten. Mit diesen Lösungen führe man die Reaktionen mit den einzelnen Reagentien nebeneinander aus.

a) Reaktionen, bei denen sich Ba, Sr, Ca völlig gleich verhalten.

123 1. Ammoniak fällt, wenn es völlig frei von Ammonkarbonat ist, nichts.

124 2. Ammonkarbonat fällt einen weißen, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag des betreffenden Erdkarbonats.



Die Fällung ist erst vollständig, wenn die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eine Zeitlang gestanden hat, um besten unter gelindem Erwärmen. Der zuerst entstehende voluminöse amorphe, etwas festliche Niederschlag geht dann in einen dichten kristallinischen, unlöslichen über. Wir finden hier ein Beispiel von Polymorphie.

125

Polymorphie fester Körper.

Feste Körper zeigen häufig nicht bloß eine einzige Form, sondern mehrere. Diese Formen unterscheiden sich nicht durch chemische, wohl aber durch mehr physikalische Eigenschaften, durch die Kristallform, den Schmelzpunkt, die Löslichkeit usw. Diese Mannigfaltigkeit der Formen tritt bei vielen festen Körpern auf und ist wahrscheinlich eine allen festen Körpern zukommende Grundeigenschaft. Man bezeichnet sie als *Polymorphie* oder *Polyanorphismus*, die einzelnen Formen als „*polymorphe Modifikationen*“ des Körpers oder kurzer und recht treffend (Klinger) als seine „*Spieldarten*“. Einfachste Beispiele solcher Spielarten sind die verschiedenen Formen des Schwefels, des Kohlenstoffs, des Calciumkarbonats (Kalkspat und Arragonit) usw.

Die Bildung der verschiedenen polymorphen Modifikationen hängt, wie sich herausgestellt hat, von der Temperatur ab. An einem bestimmten *Temperaturpunkte wandelt sich die eine Form in die andere um.* Daher ist jede Form eigentlich nur oberhalb oder unterhalb dieses Temperaturpunktes beständig. Existieren, wie dies fast immer zu beobachten, zwei oder mehrere derartige Formen dennoch für eine gewisse Zeit nebeneinander, so liegt dies nur an einem gerade hier sehr häufigen Auftreten von sog. „*Überschreitungsercheinungen*“, also an einer oft geraume Zeit anhaltenden Verzögerung der Umwandlung.

Die einem bestimmten Temperaturintervall eigentlich zukommende Form nennen wir die beständige oder *stabile* Modifikation, die andere Form, die, wenn sie auch in diesem Intervall besteht, doch mit der Zeit sich umwandeln muß und wird, die *labile*.

Neben anderen, hier nicht zu besprechenden Unterschieden zeigt die *labile* Form die gerade für die analytische Chemie sehr in Betracht

kommende Eigenschaft, stets eine höhere Löslichkeit zu besitzen, als die stabile. —

Die Fällung der Erden als Carbonate kann uns als ein Erläutern des Beispiel für das Gesagte dienen. Der zuerst ausfallende Carbonatniederschlag hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie der späterhin durch Erwärmen gebildete, aber ungleiche physikalische Eigenschaften, denn er ist amorph, während der andere kristallinisch, beim Ca z. B. von der Form des Kalkspats ist. Wir beobachten hier also zwei Spielarten des gleichen Körpers, von denen wir weiter die amorphe in die kristallinische sich umwandeln sehen; die amorphe ist die *labile*, die kristallinische die *stabile* Modifikation.

Da weiter die amorphe, wegen ihrer Labilität, eine größere Löslichkeit besitzen muß als die kristallinische, so folgt, daß in der über der amorphen Fällung stehenden Flüssigkeit noch eine gewisse Menge Erdmetallion gelöst sein wird. In der Tat kann man sich nach raschem Abfiltrieren der amorphen Fällung durch geeignete Reagenzien hiervon überzeugen. Wandelt man jedoch durch längeres Stehenlassen, rascher noch durch Erhitzen, die labile Spielart in die stabile um, so ist, der geringen Löslichkeit der kristallinischen Erdcarbonate entsprechend, im Filtrat der kristallinischen Fällung praktisch kein Erdmetallion durch Reagenzien mehr nachweisbar. Der praktische Zweck der Fällung, die möglichst vollständige Abscheidung des Erdcarbonats, ist voll also erst nach der Umwandlung erreicht.

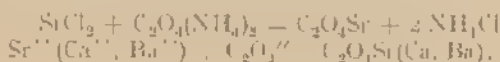
3. Natriumphosphat, PO_4HNa_3 , unter Zusatz von etwas H_2O

Ammoniak fällt neutrales Erdphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{M}_3$ als weißen Niederschlag. Beispielsweise:



Die Niederschläge sind in verdünnten Säuren löslich.

4. Ammonioxalat, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, fällt weiße Erdoxalate, $\text{C}_2\text{O}_4\text{M}_2$, in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich.



b) Reaktionen, bei denen sich für Ba, Sr, Ca Grundunterschiede ergeben.

5. Schwefelsäure fällt aus Lösungen von 128

*Baryumverbindungen: praktisch völlig unlösliches weißes Baryumsulfat, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Strontiumverbindungen: weißes Strontiumsulfat, wenig löslich in verdünnten Mineralsäuren, in Wasser etwas löslicher als Baryumsulfat. (1 Tl. SO_4Sr löst sich in 7000 Tl. Wasser.)

Calciumverbindungen: weißes *Calciumsulfat*, Gips. In verdünnten Säuren etwas leichter löslich als SO_4Ba und SO_4Sr . Viel löslicher in Wasser. (1 Tl. SO_4Ca löst sich in 500 Tl. Wasser.) In verdünnten Calciumlösungen entsteht daher mit SO_4H_2 kein Niederschlag.

- 129 6. *Calciumsulfatlösung* (Gipswasser) fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen:* sofort weißes *Baryumsulfat*. Es entsteht jedoch hierbei stets, auch bei stärkerem Baryumgehalt, nur eine Trübung, keine starke Fällung. Denn die Menge der Abscheidung hängt in diesem Falle ja nicht vom Baryumgehalt der Lösung ab, sondern von dem begrenzten, relativ geringen Schwefelsäuregehalt der zugesetzten Gipslösung.

Strontiumverbindungen: weißes *Strontiumsulfat*, jedoch erst nach einiger Zeit in Form einer Trübung, entsprechend der größeren Löslichkeit (128) des Strontiumsulfats.

Calciumverbindungen: keinen Niederschlag, was ja selbstverständlich.

- 130 7. *Kaliumchromat*, CrO_4K_2 , dessen Lösung mit ein wenig *Essigsäure* versetzt ist, so daß sich ein kleiner Teil *Kaliumbichromat*, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, gebildet hat, fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen:* alles Baryum in Form von gelbem *Baryumchromat*, CrO_4Ba ; in Wasser und *Essigsäure* unlöslich, in Mineralsäuren löslich.

Strontiumverbindungen: aus verdünnten Lösungen nichts; aus konzentrierten Lösungen, erst nach einiger Zeit, gelbes *Strontiumchromat*, CrO_4Sr .

Calciumverbindungen: auch nach längerer Zeit nichts.

- 131 8. Eine Mischung gleicher Volumina von *Ather* und *Alkohol* löst das feste trockene

Baryumnitrat: nicht,

Strontiumnitrat: nicht,

Calciumnitrat: völlig, nach einigen Stehen.

132

Reaktionen durch Flammenfärbung.

Mittels der Schleife eines in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindrahts führt man, nachdem man sich überzeugt hat, daß der Draht selbst keine Flammenfärbung hervorruft (undernfalls ist er

durch Eintauchen in Salzsäure und Ausglühen zu reinigen) kleine Anteile der Chloridverbindungen von Ba, Sr, Ca nacheinander in die Bunsenflamme ein, unter jedesmaligem sorgfältigen Reinigen des Drahts.

Es färben die Flamme

Baryumverbindungen: grün.

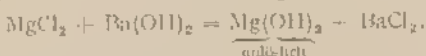
Strontiumverbindungen: schön karminrot.

Calciumverbindungen: gelbrot.

Die Reaktion geht rasch vorüber. Es erklärt sich dies daraus, daß die betreffenden Salze in der Glühhitze rasch die Säure verlieren, so daß am Platindraht die Oxyde der Erden zurückbleiben. Diese aber sind zu schwer flüchtig, als daß bei der Temperatur der Bunsenflamme zur Färbung hinreichende Mengen von ihnen verdampfen könnten. *Nach dem Befeuhen des Rückstandes mit Salzsäure, also teilweise Überführung desselben in Chlorid, läßt sich die Flammenfärbung aber leicht wieder hervorrufen.*

Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösungen der 133 Hydroxyde des Baryums und Calciums nennt man *Barytwasser* und *Kalkwasser*. Das Baryumhydroxyd ist viel löslicher in Wasser als das Calciumhydroxyd (bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 g Wasser 3,3 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und nur 0,25 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$); das Barytwasser wirkt demnach auch, im gleichen Volumen angewendet, viel stärker als das Kalkwasser.

Beide werden, ihrer Alkalinität wegen, zum Neutralisieren von Säuren benutzt, ferner zum Anstreiben von Ammoniak aus seinen Salzen, sowie zum Niederschlagen von schwer löslichen Erden oder Metallhydroxyden aus ihren Verbindungen, z. B.



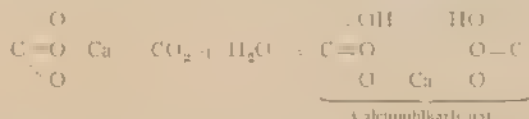
Häufig verwendet man sie auch zum Nachweis und zur Bestimmung der Kohlensäure, vermöge ihrer Eigenschaftlichkeit, mit dieser unlösliche Carbonate zu bilden (124).

Man entwickle in einem Reagierzylinder Kohlensäure durch 134 Übergießen eines Stückchens Marmor mit etwas Salzsäure und lasse das entwickelte Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 , welches spezifisch schwerer als Luft ist, durch Neigen des Reagierzylinders in einen anderen Zylinder abfließen, der einige Kubikzentimeter klares Barytwasser enthält. Es entsteht alsbald, besonders beim Schütteln des zweiten Zylinders, eine Fällung von Baryumcarbonat.



Die Expirationsluft besteht bekanntlich zu einem großen Teil aus Kohlensäure. Man überzeuge sich davon, indem man mittels eines Glasröhrchens durch klares Barytwasser hindurch ausatmet. Durch Schütteln eines abgemessenen größeren Volums Luft mit einem abgemessenen Volum Barytwasser und Bestimmung der Menge des sich unlöslich abscheidenden Baryumcarbonates kann man den Kohlensäuregehalt der Luft in Wohnräumen ermitteln. — Der natürliche Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre ist nur klein und recht konstant (etwa $\frac{1}{100}$ Volumprozent), durch eine solche Kohlensäurebestimmung erhält man daher hygienisch sehr wichtige Aufschlüsse über die Luftverunreinigung und die Ventilationsgröße des betreffenden Wohnraumes.

135. Man leite aus einem Kohlensäure-Entwicklungsapparate langsam Kohlensäure in klares Kalkwasser ein. Es fällt zuerst Calciumcarbonat unlöslich aus; bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure löst sich dasselbe allmählich vollständig wieder auf. In der Lösung befindet sich jetzt das saure Salz „Calciumbicarbonat“, $(\text{CO}_3)_2\text{Ca}$.



Das im gewöhnlichen Mineralwasser und in den natürlichen Mineralwässern vorhandene Calcium und Magnesium (ebenso in den Mineralquellen das Eisen, Lithium, Mangan usw.) befindet sich zum großen Teile in der Form von sog. *Bicarbonaten*, sauren Carbonaten (7) in Lösung. Werden solche Wässer erhitzt, so zerlegen sich die Bicarbonate, Kohlensäure entweicht und die *normalen Carbonate* fallen als unlöslicher Niederschlag aus.

Man führe den Versuch aus.

Den Gesamtgehalt eines Gebrauchswassers an Calcium- und Magnesiumverbindungen bezeichnet man summarisch als die „Härte“ des betreffenden Wassers. Der Anteil an der Gesamthärte, der auf Bicarbonate fällt, wird der eben besprochenen leichten Zersetzlichkeit der Bicarbonate wegen als „vorübergehende“ oder „temporäre“ Härte bezeichnet; der durch Kochen nicht entfernbare Anteil, hauptsächlich die in Form von Sulfaten und Chloriden vorhandene Calcium- und Magnesiummenge, heißt „bleibende“ oder „permanente“ Härte.

Solche Härtebestimmungen der Gebrauchswässer werden vielfach zu technischen und auch zu hygienischen Zwecken ausgeführt.

Magnesium. Mg. 24,3.

Magnesiumverbindungen in der Heilkunde: Von Verbindungen des Magnesiums findet in erster Linie das Sulfat, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das „Bittersalz“ (Magnesium sulfuricum), künstlich dargestellt sowie als Hauptbestandteil der natürlichen „Bitterwässer“, als Laxans Anwendung. Weiter dienen zu innerlichem Gebrauche das basische

Karbonat, $\frac{1}{2} \text{CO}_3\text{Mg} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Magnesium carbonicum (siehe Versuch 130), und das *Oxyd*, MgO , die „gebrannte Magnesia“ (Magnesia usta).

Versuchsmaterial: *Magnesiumsulfat*, $\text{SO}_4\text{Mg} + 7 \text{H}_2\text{O}$, (Bittersalz). Man löse 5 g zu 100 cc auf.

Reaktionen auf Magnesium.

1. *Ammoniak* fällt aus Magnesiumlösungen bei *Abwesenheit* von 136 Ammonsalzen weißes *Magnesiumhydroxyd*, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jedoch nur ungefähr die Hälfte des vorhandenen Magnesiums. Setzt man dann Ammonchlorid hinzu, so löst sich die Fällung auf; enthält die Lösung *vorher* schon Ammonchlorid oder überhaupt ein Ammonsalz, so tritt von vornherein *keine Fällung* ein.

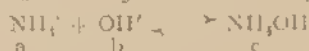
Dissoziationsrückgang schwacher Basen und Säuren durch Neutral- 137 salze der gleichen Base oder Säure.

Eine mit *Ammonchlorid* oder einem anderen *Ammonsalz* versetzte *Ammoniaklösung* fällt aus einer Magnesiumlösung deswegen kein Magnesiumhydroxyd, weil in ihr infolge des Zusatzes von Ammonsalz zu wenig *Hydroxyljon* mehr vorhanden ist, als daß sich der Vorgang



vollziehen könnte.

In wässrigerem Ammoniak besteht nämlich zwischen undissoziiertem Ammonhydroxyd und dessen Ionen das Gleichgewicht



mit den im Gleichgewicht sich einstellenden Konzentrationen a , b , c , und es gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c} = K. \quad (1)$$

Hier ist, weil Ammonhydroxyd an und für sich nur wenig in Ionen zerfallen ist, das Produkt $a \cdot b$ klein, c hingegen groß.

Wird nun noch ein Ammonsalz, z. B. NH_4Cl , zugeführt, so bedeutet dies, da Neutralsalze fast völlig in ihre Ionen zerfallen sind, eine starke Zufuhr von NH_4^+ Jon, also eine starke Vermehrung der Konzentration a . Zur Aufrechterhaltung der Konstanz der linken Seite des Ausdrucks (1) muß deshalb b stark zurückgehen, es muß, indem sich fast undissoziiertes Ammoniumhydroxyd bildet, das *Hydroxyljon* fast ganz verschwinden.

Eine so geringe Menge von Hydroxyljon vermag aber kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mehr zur *Ausscheidung* zu bringen, denn die minimalen Mengen $\text{Mg}(\text{OH})_2$, die sich bilden, bleiben *unterhalb* der Löslichkeitsgrenze des $\text{Mg}(\text{OH})_2$; sie wirkt also nicht mehr lösend auf Magnesium.

Daß weiter aus einer Magnesiumlösung *ohne Zusatz von Ammonsalz* Ammoniak, wie wir oben sahen, nur ungefähr die Hälfte des Magnesiums ausfällt, erklärt sich folgendermaßen:

Zunächst verbindet sich das Hydroxyljon des Ammoniumhydroxyds mit dem Magnesiumjon wie gewöhnlich zu ausfallendem $Mg(OH)_2$. Sobald aber durch das Spiel der Reaktion



eine genügende Menge Ammonsalz in der Lösung sich angesammelt hat, dann geht in der eben dargelegten Weise durch die Wirkung des NH_4^+ die Dissoziation des weiter hinzukommenden NH_4OH zurück und die weitere Fällung des $Mg(OH)_2$ hört damit auf.

Die besprochene Erscheinung des Dissoziationsrückganges durch Neutralsalze tritt aber nicht nur in Lösungen schwacher Basen ein, sondern auch bei *schwachen Säuren*, so bei *Essigsäure* nach Zusatz von neutralem *Natriumacetat*. Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Der Grad der elektrolytischen Dissoziation, der Joneuspaltung schwacher Säuren und schwacher Basen wird durch Zusatz eines Neutralsalzes der fraglichen Säure bzw. Base sehr herabgedrückt.

Von diesem Satz wird in der Analyse, besonders der quantitativen, öfters Gebrauch gemacht, denn man hat es dadurch in der Hand, bei schwachen Basen oder schwachen Säuren die Alkalinität bzw. die Acidität *sehr herabzusetzen*, aber doch immer so, daß die betreffende Lösung den alkalischen bzw. sauren Charakter niemals verliert.

Zur Veranschaulichung des Einflusses eines neutralen Ammonsalzes auf die Dissoziation des NH_4OH stelle man noch folgenden Versuch an:

- 138 Man verdünne einige Tropfen Ammon mit etwa 20 cc Wasser und setze 1—2 Tropfen einer verdünnten Lösung von *Phenolphthalein* hinzu. Die Flüssigkeit *rötet* sich stark: *Phenolphthalein ist ein Reagens auf Hydroxyljon*. (Man überzeuge sich davon, daß die gleiche Rötung mit Lösungen von $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ usw. eintritt.)

Die rote, schwach ammoniakalische Flüssigkeit teile man in zwei Teile; einer bleibt zum Vergleich stehen, zum andern setze man Ammonchloridlösung. In diesem letzteren Teil verschwinden die Hydroxyljonen fast ganz und mit ihnen verschwindet auch die Rötung der Lösung ganz oder zum großen Teil.

Alle diese Überlegungen gelten aber nur für *schwache, nicht im starken Basen und Säuren*, denn diese sind an und für sich bereits so *stark dissoziiert* (bis zu 90%, vgl. hierzu 53), daß ein durch zugesetztes Neutralsalz hervorgerufener Dissoziationsrückgang keine nennenswerte Verminderung des Jonengehalts ihrer Lösungen bewirken kann.

Der ganze eben erwähnte Vorgang liefert einen sehr lehrreichen Einblick in die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wie des alle chemischen Vorgänge beherrschenden Massenwirkungsgesetzes.

2. Natriumkarbonat gibt in der Lösung der Magnesiumsalze ¹³⁹ einen weißen Niederschlag von Magnesiumkarbonat, meist basisches Magnesiumkarbonat.



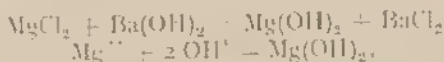
Der Niederschlag ist löslich in Chlorammonium, NH_4Cl ; er entsteht deshalb nicht, wenn der Lösung des Magnesiumsalzes vor dem Zusatz des Natriumkarbonats Chlorammonium zugefügt war.

- *3. Ammoniumkarbonat fällt aus Magnesiumsalzlösung, der Ammonium- ¹⁴⁰chlorid zugesetzt ist, keinen Niederschlag aus.

Die Reaktion ist wichtig, weil auf ihr die Trennung des Magnesiums von den anderen Gliedern der Erdgruppe, dem Calcium, Strontium, Baryum, beruht, welche alle durch $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ gefällt werden (124). Man beachte jedoch, daß die Verhinderung der Fällung des CO_3Mg durch NH_4Cl keine absolute ist; sie ist vielmehr nur eine Verzögerung. Wenn nach längerem Stehen beginnt, bei verdünnten Lösungen nach längerer, bei konzentrierten nach kürzerer Zeit, das Magnesium sich trotzdem abzuscheiden, meist als schwerlösliches kristallinisches Doppelsalz Magnesiumammoniumkarbonat,



- *4. Baryumhydroxyd $\text{Ba}(\text{OH})_2$, fällt, falls Ammonsalze nicht ¹⁴¹vorhanden sind, das Magnesium fast quantitativ als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus.



Man führe die Reaktion mit einer Magnesiumchloridlösung aus, nicht mit SO_4Mg , der gleichzeitigen Fällung von SO_4Ba wegen. — Diese Reaktion ist wichtig, denn auf ihr beruht eine häufig angewendete Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

- *5. Setzt man zu einer Magnesiumlösung zuerst Chlorammo- ¹⁴²niun, dann freies Ammoniak und fügt der alsdann noch klargebliebenen Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von Natriumphosphat hinzu, so fällt ein schwerer kristallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, (Charakteristische Reaktion des Magnesiums.) (Vgl. über die Phosphate der anderen Erden 126.)



V. Gruppe der Metalle der Alkalien Na, K, (Li) [NH₄].

Die Metalle der Alkalien sind alle silberweiße Leichtmetalle (Dichte: Li 0,59; Na 0,97; K 0,86), von großer, mit dem Atomgewicht ansteigender Neigung zum Übergang in den Ionenzustand, daher schon aus Wasser den Wasserstoff unter Bildung von Hydroxyden MOH verdrängend.

Die Metalle der Alkalien sind sämtlich einwertig. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

NaOH	NaCl	SO ₄ Na
Natriumhydroxyd	Natriumchlorid	Natriumsulfat
		„Glauber Salz“

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems (siehe Anhang). Ihre analytischen Reaktionen sind wenig zahlreich.

Salze der Alkalimetalle in der Heilkunde: Natrium- bzw. Kaliumsalze der verschiedensten Säuren werden ständig in großen Umfang in der Heilkunde *innerlich* verwendet, aber in den meisten Fällen ist es nicht das *Alkalimetall*, sondern das in den Salzen vorhandene *Säureion*, dem die spezifische Heilwirkung zukommt.

Die Wirkung des *Natriumchlorids*, NaCl (Natrium chloratum), das umfangreiche *innerliche* Anwendung findet, man denke nur an die zahlreichen Kochsalzlöhrenden natürlichen Mineralquellen, ebenso die des *Natriumsulfats*, SO₄Na₂, in künstlichem Präparat (Natrium sulfuricum) und in natürlichen Glaubersalzwässern, ist auch weniger eine spezifische, als vielmehr eine, auf osmotische Änderungen in den Körpersäften hinauslaufende, allgemeine „Salzwirkung“. So beruht z. B. die abführende Wirkung des Natriumsulfats, SO₄Na₂ (und ebenso des SO₄Mg), in erster Linie auf der schweren Resorbierbarkeit dieser Salze durch die Darmschleimhaut. Infolgedessen halten sie das zu ihrer Lösung erforderliche Wasser im Darm zurück, so daß der Darminhalt flüssig abgeht.

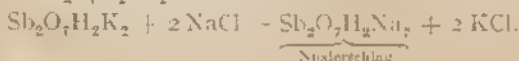
Natrium. Na. 23,0.

Vorkommen. Sehr verbreitet. Silikate; Feldspate u. a. Kryolith 3 NaF · AlF₃. *Steinsalz*, *Seesalz*: NaCl. *Chilesalpeter* NaNO₃. *Borax* Na₂B₄O₇ · 10 H₂O u. a. m.

Versuchsmaterial: *Natriumchlorid* (Kochsalz), NaCl.

Reaktionen auf Natrium.

- 143 *1. Man versetze eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumchlorid mit einer Lösung von *Kaliumpyroantimoniat*; es entsteht, besonders beim Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Glasstab, eine *kristallinische* schwere, weiße Fällung von *Natriumpyroantimoniat*, Sb₂O₇H₂Na₂.



Die Reaktion tritt eindeutig nur ein in neutralen oder mit KOH schwach alkalisch gemachten Lösungen; in *sauren* Lösungen fällt, auch bei Abwesenheit von Natriumverbindungen, weiße *amorphe* Antimonsäure.

Ebenso treten Fällungen ein, wenn *andere* Metalle als Alkalien vorhanden sind; eine derartig auf Natrium zu prüfende Flüssigkeit muß daher vorher von *allen* Metallen mit Ausnahme der Alkalimetalle befreit worden sein.

Die richtige Ausführung der Reaktion bereitet überhaupt einige Schwierigkeiten, insonderheit ist auf die Darstellung einer brauchbaren Kaliumpyroantimonatlösung sorgfältig zu achten. Man erhitze zu diesem Zweck einige Dezigramme Kaliumpyroantimoniat mit etwa 15 cc Wasser und einigen Tropfen einer konzentrierten Kalilauge (nicht NaOH) kurze Zeit zum Sieden. Die Lösung, in der noch festes Salz verblieben sein muß, wird durch Einstellen in Wasser völlig abgekühlt und klar abfiltriert.

Am besten führt man die Reaktion in einem auf eine schwarze Unterlage gestellten Uhrglas aus. Das ausfällende Natriumsalz setzt sich fest kristallinisch an, bzw. fäht sich mit dem Glasstabe sandig an. Nur wenn man dies erzielt, ist der Ausfall der Reaktion für die Anwesenheit von Natrium beweisend.

2. Man führe eine Probe festes Natriumchlorid am Platindraht 14 in die äußere Flamme eines Bunsenbrenners. Die Flamme fäht sich intensiv gelb.

Im Spektroskop zeigt die Natriumflamme eine einzige scharf begrenzte Linie im gelben Teile des Spektrums. Dieser Nachweis des Natriums ist die schärfste analytische Reaktion, welche wir besitzen. Bei genügender Sorgfalt läßt sich auf diese Weise der dreimillionste Teil eines Milligramms Natrium noch nachweisen.

Diese große Empfindlichkeit der Reaktion hat ihre Nachteile. Denn man findet deswegen mit ihr überall Natrium, da es überall in diesen entfernsten Spuren vorhanden ist. Für die gewöhnliche Analyse ist die Flammenreaktion daher nicht brauchbar und man muß sich schon an die Reaktion 13 halten.

Kalium. K. 39.1.

Vorkommen. In Silikaten, im Kalifeldspat (Orthoklas) KAlSi_3O_8 u. a. In Staßfurter Abrammsalzen als Sylum KCl , Karnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ u. a.

Reaktionen auf Kalium.

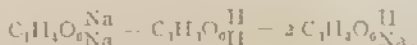
Versuchsmaterial: Kaliumnitrat (Kalisalpeter), NO_3K .

Man versetze ein wenig der nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumnitrats mit

145. *1. einer gesättigten Lösung von *Natriumbitartrat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na}$; es entsteht durch einfachen Umsatz ein weißer kristallinischer Niederschlag von *Kaliumbitartrat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ (Weinstein, saures weinsaures Kalium).



Die Natriumbitartratlösung stellt man sich so her, daß man etwa 10 cc einer mäßig konzentrierten Weinsäurelösung in zwei Probierzylinder zu gleichen Volumteilen verteilt, den einen Teil mit Natronlauge völlig neutralisiert, d. h. so lange damit versetzt, bis ein völlig eingeworfenes Stückchen Lackmuspapier in Blau umschlägt und alsdann den nicht neutralisierten Teil der Weinsäurelösung hinzufügt.



146. *2. einer wässrigen Lösung von *Überchlorsäure*. Perchlorsäure, ClO_4H , im *Überschuß*. Es entsteht, auch in recht verdünnten Lösungen von Kaliumsalzen, ein weißer kristallinischer Niederschlag von sehr schwerlöslichem *Kaliumperchlorat*.



147. 3. Man führe eine Probe testen Salpeter, NO_3K , am „*reineglühenden*“ Platindraht in die Bunsenflamme. Die Flamme färbt sich *violett*.

Ist gleichzeitig zufällig etwas Natrium vorhanden, so verdeckt die intensive gelbe Färbung des Natriums die Farbe der Kaliumflamme. Man betrachte in diesem Falle die Flamme durch ein *blaues Glas* (Kobaltglas). Die gelbe Färbung verschwindet und die Flamme erscheint intensiv *rot*.

Im Spektroskop zeigt die Kaliumflamme zwei Linien, eine im roten, eine im indigoblauen Teile des Spektrums. Der Nachweis des Kaliums ist weniger scharf als der des Natriums; im günstigsten Falle läßt sich ein tausendstel Milligramm Kalium eben noch erkennen.

148. Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge.

In (146) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Kaliums durch Perchlorsäure mittels eines Überschusses von Perchlorsäure zu vollziehen. In der Tat wird hierdurch die Löslichkeit des praktisch durchaus nicht unlöslichen Kaliumperchlorats (100 g Wasser lösen bei 0° 0,07 g, bei 15° 1,54 g ClO_4K) *wesentlich vermindert*. Dadurch

wird die Reaktion verfeinert und erst analytisch brauchbar gemacht. Man überzeuge sich hiervon durch die Anstellung nachfolgenden Versuches:

Aut etwa 3 g Salpeter fälle man kalt mittels überschüssiger Überchlorsäure Kaliumperchlorat. Nach einer Viertelstunde wird das abgeschiedene Salz abfiltriert und so lange gewaschen, jedesmal mit *kleinen Mengen* Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert.

Alsdann bringt man den Filterinhalt in ein Kölbchen, übergießt ihn mit 25 cc Wasser, verkorkt das Kölbchen und läßt das Ganze *unter häufigem Umschütteln* einige Stunden lang stehen. Man filtriert die Flüssigkeit ab und versetzt das klare, eine bei der herrschenden Temperatur gesättigte Lösung von ClO_4K darstellende Filtrat mit Überchlorsäure. Es wird eine *Abscheidung von Kaliumperchlorat* eintreten.

Die Erklärung für diese an und für sich sehr merkwürdige Erscheinung geben uns wiederum, wie in (137), die Sätze vom chemischen Gleichgewicht (105). In der gesättigten Lösung des ClO_4K ist dieses als Neutralsalz sehr weit in seine Ionen zerfallen (53) und nur zum kleinsten Teil als unzerfallene Molekel vorhanden. In der Lösung besteht somit das Gleichgewicht



mit den Konzentrationen a , b , c der einzelnen Bestandteile, und weiter nach dem Massenwirkungsgesetz (105) zwischen den betreffenden Konzentrationen die Beziehung

$$a \cdot b = c \text{ K.} \quad (a)$$

In c , der Gehalt an unzerfallenem Salz in der Volumeneinheit, sehr *klein* ist, und außerdem, der konstanten Löslichkeit des Salzes entsprechend, als *konstant* (für eine bestimmte Temperatur) angesehen werden kann, so kann Gl. (a) ersetzt werden durch

$$a \cdot b = \text{K}', \quad (b)$$

wo die neue Konstante $\text{K}' = c \cdot \text{K}$ ist.

In Worten: in einer solchen gesättigten Salzlösung ist bei bestimmter Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen eine *Konstante*.

Dieses Produkt bezeichnet man auch kurz als „*Löslichkeitsprodukt*“. Man kann also sagen: *In jeder gesättigten Lösung eines Salzes hat bei bestimmter Temperatur das Löslichkeitsprodukt einen bestimmten, sich unter allen Umständen gleichbleibenden Wert.*

Kommt nun zu dieser Lösung neues ClO_4' Jon in Form der nachher zugesetzten Überchlorsäurelösung hinzu, so erhöht sich dadurch die Konzentration b , etwa auf $b + b'$. Damit nun der Wert der Konstanten K' unverändert bestehen bleiben kann, muß gelten:

$$a' \cdot (b + b') = \text{K}', \quad (v)$$

wo aber jetzt a' bedeutend kleiner sein muß als a . In Worten: die Konzentration des Kaliumjons muß stark abnehmen, und dies kann nur dadurch geschehen, daß aus der gesättigten Lösung festes Kaliumperchlorat sich ausscheidet.

Dieses gilt natürlich nicht nur für den betrachteten speziellen Fall. Bereits in (14) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Bleisulfats mit einem Überschuß von Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Nur dadurch wird nämlich die Löslichkeit des an und für sich in Wasser etwas löslichen Bleisulfats so verringert, daß auch kleine Bleimengen durch die Reaktion noch ausgeschieden, d. h. nachweisbar werden. Und so in vielen anderen Fällen.

Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Niederschlags wird verringert, wenn der Fällungsflüssigkeit ein Überschuß desjenigen Jons zugeführt wird, das die Fällung bewirkt.

Hieraus ergibt sich dann die praktische Regel — die allerdings meist schon ohne weiteres befolgt wird —, alle Fällungen in der Analyse mit einem Überschuß des Fällungsmittels zu vollziehen. Je größer dieser Überschuß, desto geringer wird im allgemeinen die Löslichkeit des Niederschlags. In der analytischen Praxis genügt jedoch für gewöhnlich bereits ein geringer Überschuß. Denn alle zu analytischen Reaktionen überhaupt brauchbaren Niederschläge müssen von vornherein schon sehr schwerlöslich sein. Sie besitzen also auch ein absolut nur sehr kleines Löslichkeitsprodukt, und ein geringfügiger Zusatz desselben Jons muß, wie sich aus obigen Gleichungen leicht ergibt, in diesem Falle schon eine *erhebliche Löslichkeitsverminderung* hervorrufen.

Eine Ausnahme erleidet obiger Satz und die daraus abgeleitete Regel allerdings, wenn der Überschuß des Fällungsmittels mit dem gefällten Niederschlag eine *neue komplexe, löslichere Verbindung* eingehen vermag. Dann bewirkt der Überschuß gerade das Gegenteil, nämlich eine *Löslichkeitsvermehrung* des Niederschlags. Auch solche Fälle kommen vor, und man muß sie genau kennen und diese Sachlage berücksichtigen, um besonders in der *quantitativen Analyse* brauchbare Resultate zu erlangen.

Bei der ganzen „*Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge*“ durch Zusatz handelt es sich aber immer nur um Zusatz der gleichen Jonenart, wie sie im Niederschlage vorkommt. Ein Zusatz *früher*, also anderer Jonen enthaltender Salze, in unserem Beispiele etwa von Natriumnitrat zur Kaliumperchloratfällung, hat *keinen Einfluß* und kann nach obigen Darlegungen auch keinen haben.

Ammonium. NH_4 , 18.0.

Die Verbindungen des Ammoniaks zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle, insbesondere des Kaliums, und sollen daher im Anschlusse an diese behandelt werden.

Charakteristisch für alle Ammoniumsalze ist die leichte Verflüchtigung und Zersetzung derselben in der Hitze. Die Ammoniumsalze

und flüchtigen Säuren sublimieren beim Glühen meist ohne äußerlich wahrnehmbare Zersetzung (siehe Versuch 149); diejenigen mit nicht flüchtigen Säuren und mit sauerstoffreichen Säuren spalten beim Glühen Ammoniak bzw. Zersetzungsprodukte des letzteren ab.

Ammoniumverbindungen in der Heilkunde: In der Medizin wird die wässrige Lösung des freien Ammoniaks, NH_3 , der *Salmiakgeist* (Liquor Ammonii caustici, 10% NH_3 enthaltend) teils äußerlich, teils auch, in geringer Dosis, mit Zusätzen, z. B. als Liquor Ammonii anisatus, innerlich benützt. Ebenfalls finden innerlich Verwendung das Chlorid des Ammoniaks, der „Salmiak“, NH_4Cl (Ammonium chloratum); das Karbonat, NH_4HCO_3 (Ammonium carbonicum); das Acetat (in wässriger Lösung als Liquor Ammonii acetic) usw.

Versuchsmaterial: Ammoniumchlorid (Salmiak), NH_4Cl .

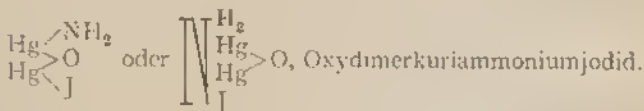
1. Ammoniumchlorid, im trockenen Glasröhrchen über der 149 Bunsenflamme erhitzt, sublimiert ohne zu schmelzen.
- *2. Man erhitze ein wenig der Chlorammoniumlösung mit einer 150 Lösung von Natriumhydroxyd (NaOH) im Probirröhrchen. Es entwickelt sich freies Ammoniak, NH_3 .



Dasselbe ist erkenntlich am *stechenden Geruch*; die Dämpfe *bläuen* gerötetes *feuchtes Lackmuspapier*, und beim Annähern eines mit mäßig verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes an die Mündung des Probirröhrchens bilden sich um den Stab *weiße Nebel* von Chlorammonium.

- *3. Auf sehr geringe Mengen Ammoniak prüft man mit *Nesslers* 151 Reagenz, einer mit Natriumhydroxyd versetzten Lösung von Quecksilberjodid, HgJ_2 , in Jodkalium (37).

Es entsteht bei Anwesenheit von Ammoniak (bis zu einer Menge von $\frac{6}{100}$ Milligramm im Liter hinab) ein gelbroter Niederschlag oder wenigstens eine gelbe Färbung durch Bildung einer unlöslichen Quecksilberamidverbindung $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{J}$ (Analogon siehe 35).



Man vermische in einem Becherglase einen Tropfen der als Reagenz benutzten Chlorammoniumlösung mit etwa 250 cc Wasser und beobachte in der so erhaltenen, etwa 5 mg NH_3 im Liter

enthaltenden Flüssigkeit die nach Zusatz einiger cc Nesslers Reagenz (nicht bloß einiger Tropfen) eintretende Reaktion.

Für die gewöhnliche Praxis des Laboratoriums ist die Reaktion aber durchgängig zu fein, denn die meisten Chemikalien nehmen aus der Laboratoriumsluft entfernte Spuren von Ammoniak auf.

Die Nesslersche Lösung dient hauptsächlich zur hygienischen Prüfung des Trinkwassers. Wasser, in dem sich mittels der selben Ammoniak deutlich nachweisen läßt, ist verdächtig, fauligen Zuflüssen ausgesetzt zu sein, und daher als Trinkwasser zu beanstanden.

Man prüfe mit ihr das Wasserleitungswasser (250 cc) auf NH_3 gehalt.

Säuren.

Vorbemerkung.

Die Reaktionen auf Säuren in Lösungen sind Reaktionen auf ihre spezifischen Anionen, denn alle Säuren haben ja als gemeinschaftliches Kation das Wasserstoffion H^+ (vgl. 52). Nur wenige Säureanionen sind elementarer Natur, so die Anionen der Halogenwasserstoffsäuren, Cl^- , Br^- , I^- ; die meisten Anionen sind komplex, sauerstoffhaltig, wie die Anionen der Salpetersäure und Schwefelsäure, NO_3^- und SO_4^{2-} .

Liegt ein Säureanion nicht in Form der freien Säure, sondern als Salz vor, so finden wir nicht immer die gleiche Unabhängigkeit der Reaktionen vom dem anderen Bestandteil des Salzes, wie wir sie bei den Reaktionen auf die Metalle, die Kationen, beobachtet haben (vgl. 54).

Die Reaktionen auf Säuren werden allerdings nicht beeinträchtigt, sofern der positive Bestandteil des Salzes, das Metall, zu den Alkalimetallen gehört. In anderen Fällen, besonders bei Salzen mit Schwermetallen, treten aber unter Umständen Störungen ein.

Daher pflegt man zur Prüfung auf Säuren die vorhandenen Schwermetalle wegzuschaffen und die Säuren an ein Alkalimetall, etwa Natrium, zu „binden“. Man erhitzt zu diesem Zweck das Salz oder seine Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat; die Schwermetalle scheiden in Form unlöslicher Carbonate oder Hydroxyde aus der Lösung aus und im Filtrat finden sich die vorhandenen Säureanionen in Form von Natriumsalzen. —

Bei den nachstehend vorgeschriebenen Versuchen sind aus obigem Grunde als Versuchsmaterial von vornherein stets Alkalisalze der betreffenden Säuren gewählt worden.

Säuren des Schwefels.

Schwefelsäure, SO_3H_2 und Sulfate, SO_3M_2 .Sulfatjon SO_4''

Versuchsmaterial: Natriumsulfat (Glaubersalz).



*Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat wird mit Salzsäure 153 stark angesäuert und mit Baryumchlorid versetzt. Weißer, in allen Säuren unlöslicher, pulveriger Niederschlag von Baryumsulfat.



(Umkehrung von Versuch 128.)

Die Reaktion genügt zum Nachweis der Schwefelsäure in allen Fällen; nur achtet man darauf, daß die Reaktion der zu prüfenden Flüssigkeit stark sauer sei oder daß stark angesäuert werde. Aus neutralen oder gar alkalischen Flüssigkeiten fällt Chlorbaryum nämlich Niederschläge der verschiedensten Art.

Der einzige Baryumniederschlag, der in Säuren unlöslich ist, wie das Baryumsulfat, ist das aus Kieselfluorwasserstoffsäure SiF_6H_2 (oder deren Salzen) mit Baryumsalzen sich bildende Baryumsilikofluorid SiF_6Ba . Eine Verwechslung dieses nur in seltenen Fällen zu beobachtenden Niederschlags mit Baryumsulfat ist jedoch leicht zu vermeiden. Das Baryumsalz des Kieselfluorwasserstoffs stellt, unter dem Mikroskop betrachtet, gut ausgebildete, größere Kristalle dar, während das Baryumsulfat als ein sehr feiner, körniger Niederschlag ohne kristallinische Struktur erscheint.

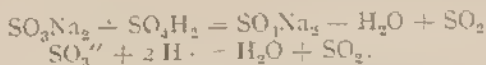
Schweflige Säure, SO_2H_2 und Sulfite, SO_3M_2 .Sulfitjon SO_3'' .

Wie die Schwefelsäure ist auch die Schweflige Säure eine zweibasische Säure; sie bildet daher zwei Reihen Salze, die primären Sulfite, SO_3HM , auch saure schweflige saure Salze genannt, und die sekundären Sulfite, SO_3M_2 , auch als neutrale schweflige saure Salze bezeichnet. Die Schweflige Säure, SO_2H_2 , existiert nur in wässriger Lösung. Versucht man sie aus derselben zu isolieren, so zerfällt sie in Wasser und das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Anhydrid der schwefligen Säure, SO_2 .

Versuchsmaterial: Natriumsulfid, SO_3Na_2 .

1. Die Lösung des Salzes wird mit verdünnter Schwefelsäure 154 im Überschuß versetzt. Es entwickelt sich, besonders beim

Erwärmen. *Schwefligsäureanhydrid*. SO_2 , charakterisiert durch den bekannten erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels.



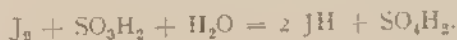
155

2. Die schweflige Säure SO_3H_2 geht sehr leicht durch Oxydation in Schwefelsäure SO_3H_2 über. Schon der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation, und daher kommt es, daß Lösungen von freier Schwefligsäure sowie von Sulfiten nach kurzer Zeit mehr oder weniger Schwefelsäure bzw. Sulfate enthalten.

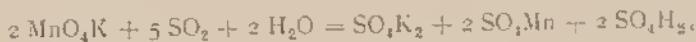
Benutzt man nun zur Oxydation der schwefligen Säure gefärbte Substanzen, die bei der eigenen Reduktion in farblose oder anders gefärbte Körper übergehen, so lassen sich dadurch diese Oxydations- bzw. Reduktionserscheinungen sichtbar machen. Hierauf beruhen die wichtigsten Reaktionen der schwefligen Säure.

Man versetze die Lösung des Natriumsulfits

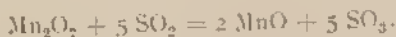
- a) mit angesäuerter Jodlösung (einer Lösung von freiem Jod in wässriger Jodkaliumlösung). Die braune Jodlösung wird unter Bildung von Schwefelsäure farblos.



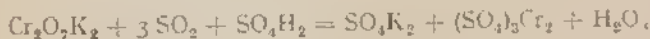
- b) mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung. Unter Bildung von Schwefelsäure einerseits, farblosem Manganoxydulsalz anderseits verschwindet die rote Farbe des Permanganats.



oder, wenn man des besseren Überblicks halber, lediglich die *Anhydride* der reagierenden Säuren in Betracht zieht:



- c) mit angesäuerter Lösung von Kaliumdichromat. Die rote Farbe des letzteren macht einer grünen des Chromisalzes Platz. (Umkehrung von Versuch 84.)



oder, entsprechend formuliert wie in b):



Schwefligsaures Natron findet seiner fäuhis- und gärungs-
hemmenden Eigenschaften wegen für sich wie im Gemisch mit
anderen Stoffen Anwendung als „Konservesalz“, für Fleisch,
Nahrungsmittel usw., und unterliegt deswegen häufig dem ana-
lytischen Nachweis.

Freie, meist durch direkte Verbrennung von Schwefel erzeugte
schweflige Säure dient zur Reinhaltung von Konservengläsern, leeren
Wein- und Bierfässern, zur Erhaltung von Hopfen usw.

Unterschweflige Säure bzw. Thiosulfate $S_2O_3M_2$.

Thiosulfatjon S_2O_3'' .

Die Salze der unterschwefligen Säure sind alle, bis auf das schwer-
lösliche Baryum-, Blei- und Silberthiosulfat, in Wasser leicht löslich.
Sie sind im allgemeinen auch beständig. *Sehr unbeständig* ist aber
die *freie Säure* $S_2O_3H_2$, die, sobald man sie aus ihren Salzen in Frei-
heit zu setzen versucht, sofort zerfällt.

Versuchsmaterial: *Natriumthiosulfat* (*Natriumhyposulfit*),

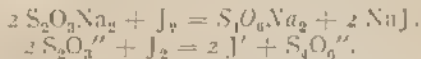


- *1. Man versetzt eine Lösung von Natriumthiosulfat mit *Salz-* 156
säure oder auch einer anderen Säure. Die Lösung trübt
sich alsbald — die Dauer der dazu nötigen Zeit hängt ab
von der Salz- und Säurekonzentration — durch Abschei-
dung von weißem *Schwefel*; die Flüssigkeit enthält dann
schweflige Säure.



Es ist klar, daß eine *angesäuerte* Lösung eines Thiosulfates hier-
nach sämtliche Reaktionen der schwefligen Säure (151, 155) geben
muß. Die *Schwefelabscheidung* beim Ansäuern läßt hingegen Thio-
sulfate von Sulfiten unterscheiden.

2. *Natriumthiosulfat* entfärbt die braune Jodlösung. Es bildet 157
sich *Natriumtetra-thionat* und *Natriumjodid*, beides farblose
Salze.



Diese Reaktion ist *sehr wichtig*. Auf ihr beruht die Messung
des freien Jods bei den jodometrischen Methoden (siehe bei
Maßanalyse).

- *3. Die Lösung eines Alkalithiosulfats färbt sich bei Zu- 158
satz von Eisenchlorid *rotviolett*. (*Charakteristisch für*
Thiosulfate.)

Die Reaktion geht rasch vorüber; nach einiger Zeit ist die Lösung farblos und enthält dann neben Natriumtetrathionat *Pentachlorid*.



Schwefelwasserstoff H_2S .

Schwefeljon S'' .

Die wässrige Lösung des Schwefelwasserstoffgases stellt die Lösung einer äußerst *schwachen* Säure dar. Fast der ganze Schwefelwasserstoff ist darin in Form der undissoziierten Molekel H_2S enthalten, das Schwefeljon S'' hingegen ist nur spärlich vertreten. Die löslichen Salze des Schwefelwasserstoffs, die Sulfide, sind aber, wie alle Salze, in ihrer Lösung stark dissoziiert; ihre Lösungen enthalten viel S'' jon.

Der Nachweis des Schwefelwasserstoffs in seinen Verbindungen beruht meist darauf, ihn durch stärkere Säuren in Freiheit zu setzen und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

- 159 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Natriumsulfid* oder *Ammoniumsulfid* mit *Salzsäure*. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff



ist leicht zu erkennen

- a) am *Geruch* (Vorsicht, wegen der Giftigkeit des Gases),
- b) an der *Schwärzung*, die ein mit Bleilösung (am besten *alkalischer*) getränktes Papier erleidet, das man über die Öffnung des Reaktionsgefäßes hält.

- 160 2. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Schwefelwasserstoff* mit einigen Tropfen einer Lösung von *Nitroprussidnatrium*; es verändert sich zunächst nichts. Man füge einige Tropfen *Natronlauge* hinzu und führe dadurch den freien H_2S in Na_2S über; es entsteht eine schön *roteviolette* Färbung. Nitroprussidnatrium ist also ein *Reagens auf S'' jon*, nicht auf H_2S (siehe oben).

Mittels dieser Reaktion kann also „freier Schwefelwasserstoff“ von „gebundenem“, d. h. in Form löslicher Sulfide vorhandenem Schwefelwasserstoff unterschieden werden. —

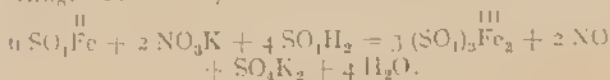
Das Reagens *Nitroprussidnatrium*, $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{aq}$, ein rot, kristallisiertes, dem roten Blutungensalz äußerlich ähnlicher Körper, wird erhalten durch Oxydation des Ferrocyanonatriums mit Salpetersäure.

Säuren der Stickstoffgruppe.

Salpetersäure, NO_3H und Nitrate, NO_3M .Salpelrige Säure NO_2H und Nitrite NO_2M .Nitratjon NO_3^- und Nitritjon NO_2^- .Versuchsmaterial: Kaliumnitrat (Salpeter), NO_3K , und Kaliumnitrit, NO_2K .

*1. Ein Körnchen Salpeter wird in einigen cc Wasser gelöst. 101

Dieser auf Salpetersäurejon zu prüfenden Flüssigkeit setzt man eine gleiche Menge einer kalten gesättigten Lösung von Ferrosulfat (Eisenvitriol) hinzu. Alsdann läßt man vorsichtig, ohne zu schütteln, unter Schräghalten des Reageizylinders, in die Mischung ca. 5 cc reine konzentrierte Schwefelsäure einfließen: an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten zeigt sich ein violetter, roter bis schwarzbrauner Ring. Sehr scharfe Reaktion.



Die Reaktion beruht zunächst auf der Reduktion der Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd NO (siehe obige Gleichung), und weiter auf dem Umstand, daß das gebildete Stickoxyd sofort mit dem überschüssigen Ferrosulfat zu einer schwarzgefärbten, allerdings lockeren Verbindung zusammentritt.

Das Ferrosulfat hat also hier eine zweifache Funktion; es ergibt sich daraus als Bedingung der Reaktion, daß es immer gegenüber der Menge der nachzuweisenden Salpetersäure im Überschuß sein muß. Bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an Ferrosulfat würde wohl eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd eintreten, aber das gebildete Stickoxyd würde kein Ferrosulfat zur Bildung der gefärbten Verbindung; die Reaktion bliebe aus.

II
2. Löst man ein Körnchen Diphenylamin, NC_6H_5 , in etwa 102
 C_6H_6

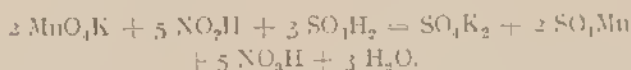
5 cc konzentrierter Schwefelsäure und bringt zu dieser in einer Porzellanschale befindlichen Mischung ein wenig der auf Nitrate zu prüfenden Flüssigkeit so hinzu, daß die Flüssigkeiten nur allmählich sich mischen, so bildet sich an der Berührungsstelle eine intensiv blaue, bald in grün übergehende, allmählich verschwindende Färbung. Außerordentlich scharfe Reaktion.

Es ist zu bemerken, daß diese Diphenylaminreaktion nur auf Oxydation und Farbstoffbildung beruht. Sie wird daher auch durch andere Sauerstoff abgebende Körper, wie Chlorsäure, Wasserstoff-superoxyd, unterchlorige Säure, Jodsäure usw. hervorgerufen. Sie ist also nur dann für Salpetersäure beweisend, wenn wegen der Natur des betreffenden Prüfungsmaterials, z. B. bei hygienischen Prüfungen von Trinkwasser, die Anwesenheit solcher anderer oxydierender Körper als ausgeschlossen betrachtet werden kann. Ist man hierüber nicht sicher, so muß man auf die Ferrosulfatreaktion (161), welche nur Salpetersäure (und salpetrige Säure) anzeigt, zurückgreifen.

- 163) Beide Reaktionen 161 und 162, werden gleichmäßig, wie man sich durch Versuche mit Kaliumnitritlösung, NO_2K , überzeugen kann, auch durch salpetrige Säure und Nitrite, NO_2H bzw. NO_2M , geliefert.

Die salpetrige Säure läßt sich jedoch von der Salpetersäure folgendermaßen leicht unterscheiden.

- 164a) 3a) Zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten und etwas erwärmten (30—40°) Kaliumpermanganatlösung setze man die auf Nitritjon, NO_2' , zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise hinzu. Bei Anwesenheit von NO_2' verschwindet die rote Farbe des MnO_4K .



Die salpetrige Säure wird hier durch den Sauerstoff des MnO_4K (oder, formal, durch den des Anhydrids Mn_2O_7) zu Salpetersäure oxydiert, während das Mn_2O_7 selbst in die niedere Oxydationsstufe des Manganoxyduls übergeht.



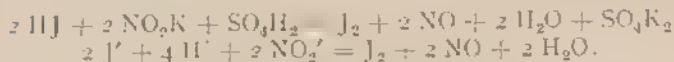
Gegenüber dem Permanganat wirkt also die salpetrige Säure als Reduktionsmittel.

Die Reaktion läßt sich mit Vorteil benutzen, um in der Salpetersäure des Laboratoriums Anwesenheit von salpetriger Säure festzustellen.

- 164b) 3b) Man verdünne einige Tropfen Kaliumjodidlösung, KJ , mit etwa 100 cc Wasser, setze hinzu einige cc Stärkelösung¹⁾ und 5 cc verdünnte Schwefelsäure. Falls das Kaliumjodid rein, das heißt frei von Kaliumjodat, JO_3K , war, muß die Flüssigkeit farblos bleiben. Zu dieser farblosen Flüssigkeit

¹⁾ Zur Darstellung der Stärkelösung schütte man etwa 1 Dezigramm Stärke, am besten „lösliche“, mit 20 bis 30 cc kaltem Wasser an, erhitze eben zum Sieden, kühle dann rasch ab und filtriere.

füge man 1–2 Tropfen einer Kaliumnitritlösung: es tritt sofort eine tiefblaue Färbung von Jodstärke ein. Nitrats geben diese Reaktion nicht.



Hier wirkt die salpetrige Säure als Oxydationsmittel.



Sehr feine Reaktion, denn das frei werdende Jod, also in diesem Falle auch die salpetrige Säure, läßt sich in den entferntesten Sparen durch Zusatz von dünner Stärkelösung nachweisen. Jod bildet nämlich mit Stärke eine in Wasser mit dunkelblauer Farbe lösliche Verbindung unbestimmter Zusammensetzung: „Jodstärke“.

Diese Reaktion muß in der Kälte vorgenommen werden; in der Hitze entfärbt sich die blaue Jodstärke.

Die Reaktion 164b ist für die hygienisch-chemische Prüfung des Trinkwassers von Bedeutung. Organische Stickstoffsubstanzen gehen bei der Oxydation im Boden zunächst in Nitrite über. Trinkwasser, das beim Versetzen mit angesäuerter stärkehaltiger Kaliumjodidlösung sofort oder nach kurzem Stehen kräftige Blaufärbung (salpetrige Säure) zeigt, ist daher frischer jauchiger Infiltration verlächtlich und zu beanstanden.

Da die Reaktionen auf Salpetersäure, auch von salpetriger Säure 165 geliefert werden (163), die Reaktionen auf salpetrige Säure jedoch nicht von Salpetersäure, so ergibt sich folgendes:

- a) Salpetrige Säure läßt sich stets sicher nachweisen, auch wenn Salpetersäure vorhanden ist.
- b) Salpetersäure läßt sich nur dann sicher nachweisen, wenn keine salpetrige Säure vorhanden ist. Man überzeuge sich vor dem entsprechenden Versuch daher von deren Abwesenheit.
- c) Ist aber salpetrige Säure vorhanden, so ist der Nachweis der Salpetersäure daneben schwierig bzw. unsicher, wenigstens auf einfachem qualitativen Wege. Man hat dafür kompliziertere quantitative Verfahren, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

(Ortho-)Phosphorsäure, PO_3H_2 und (Ortho-)Phosphate, PO_3M_2 .

Versuchsmaterial: Natriumphosphat (Natriumhydrophosphat, sekundäres Natriumphosphat), $\text{PO}_3\text{Na}_2\text{H} + 12 \text{ aq.}$

Aus einer verdünnten Lösung des Salzes fällt

- *1. Magnesiamischung (MgCl_2 , NH_4Cl , NH_3), weißes kristall- 166
nisches Magnesiumammoniumphosphat. (Umkehrung von Versuch 142.)

Da der Niederschlag in Säuren leicht löslich ist, so kann die Reaktion nur in *neutralen* oder *ammoniakalischen* Lösungen vor sich gehen.

- 167 *2. eine Lösung von *Ammonmolybdat* in Salpetersäure (Molybdänmischung), einen gelben körnigen Niederschlag von *phosphomolybdänsaurem Ammonium*, *Ammonphosphomolybdat*, $12 \text{ MoO}_3 \cdot \text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$.

Die Molybdänlösung muß gegenüber der zu fällenden Phosphorsäure im *Überschuß* sein; gelindes Erwärmen (bis zu 50—60°) befördert die Abscheidung des Niederschlages.

Die Fällung der Phosphorsäure als *Ammoniummagnesiumphosphat* (166) ist, da sie nur in alkalischer Lösung vor sich gehen kann, mit die Fälle beschränkt, wo die Phosphorsäure nur an Alkalien gebunden ist, sie versagt bei Anwesenheit von Erd- und Schwermetallen. Die Fällung als *Ammonphosphomolybdat* hingegen ist, da sie in saurer Lösung vor sich geht, zum Nachweis der Phosphorsäure *ganz allgemein anwendbar*. Sie wird daher auch in der *medizinischen Chemie* meist angewandt.

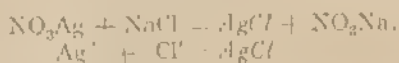
- 168 3. Man löse den gelben Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammonium nach dem Abfiltrieren durch Ubergießen des Filters mit Ammoniak auf. In der durchgelassenen ammoniakalischen Flüssigkeit erzeugt alsdann Magnesiainmischung den obigen Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat*.
- 169 4. Versetzt man die Lösung eines Orthophosphats mit Salpetersäure und *Silbernitrat*, so fällt kein Niederschlag; läßt man dann Ammoniak in schräg gehaltenem Probierzylinder, ohne den Zylinder zu bewegen, auf die Lösung hinabgleiten, so bildet sich eine Zone von gefälltem gelbem *Silberorthophosphat*, PO_4Ag_3 . Dasselbe ist leicht löslich in Salpetersäure wie in Ammoniak; die Fällung muß daher in *neutraler* Flüssigkeit erfolgen. Eine solche vollständig *neutrale* Flüssigkeit erzeugt sich eben in der „Grüzzone“.

Die *Arsensäure* zeigt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure; so treten die obigen Reaktionen 166 und 167 in ganz gleicher Weise auch bei Arsensäure ein (68). Aber abgesehen von der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, die bei Phosphorsäure ausbleibt, lassen sich Arsensäure und Phosphorsäure durch die Reaktion 169 voneinander unterscheiden, *Silberarseniat* ist nämlich *braunrot*.

Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI).

Chlorwasserstoff, HCl und Chloride, $\overset{I}{\text{MCl}}$.Chlorion Cl^- .Versuchsmaterial: *Natriumchlorid* (Kochsalz) NaCl.

*Man versetze eine ganz verdünnte Kochsalzlösung mit Salpeter- 170
säure und ein wenig Silbernitrat. NO_3Ag . Käsiger, weißer, an
dem Licht sich dunkelärbender Niederschlag (vgl. 26) von AgCl.



Es ist wohl zu beachten, daß der Niederschlag *nur dann* als
Chlorsilber angesehen werden kann, wenn er 1. aus mit Salpetersäure
angesäuerter Lösung gefallen ist bzw. sich in Salpetersäure nicht
auflöst, 2. sich in Ammoniak und in Ammoniumcarbonatlösung leicht
auflöst.

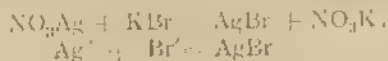
Man filtriere den Niederschlag ab und führe diese Löslichkeits-
versuche aus.

Bromwasserstoff, HBr und Bromide, $\overset{I}{\text{MBr}}$.Bromion Br^- .

Bromide in der Heilkunde: Bei den medizinisch verwendeten
Bromiden, dem *Kaliumbromid* KBr (Kalium bromatum), *Natrium-*
bromid NaBr (Natrium bromatum), *Ammoniumbromid* NH_4Br
(Ammonium bromatum) handelt es sich um eine Wirkung des
Bromjous, nicht um eine Wirkung des *Metalljous*. Das Bromjon setzt
die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab; man gebraucht
daher die Alkalibromide *innerlich* als Sedativa, in größeren Dosen
als Antiepileptika.

Versuchsmaterial: *Kaliumbromid*, KBr.

*1. Eine verdünnte Bromkaliumlösung versetze man mit Sal- 171
petersäure und Silbernitrat. Es fällt fast weißes, schwach
gelblich gefärbtes Silberbromid.



Das Silberbromid ist, wie das Silberchlorid, unlöslich in Wasser
und Salpetersäure; es ist jedoch, im Gegensatz zum Silberchlorid,
nur *schwer löslich* in Ammoniak, und *kaum löslich* in Ammonium-
carbonat.

- 172 *2. Aus Bromiden kann durch Oxydationsmittel wie *Chlor*, *unterchlorige Säure* usw. *freies Brom* abgespalten werden.

Man versetze eine *verdünnte* Bromkaliumlösung mit einigen *Tropfen* Salzsäure und *Natriumhypochloritlösung*: die Flüssigkeit färbt sich vom ausgeschiedenen Brom dunkel.



Man wiederhole den Versuch mit frischem, stark riechendem *Chlorwasser*, das *vorsichtig* zuzusetzen ist.

Ein Überschuß von Chlorwasser wandelt das Brom in schwach gelb gefärbtes, wasserlösliches Chlorbrom, BrCl , um.

Schüttelt man die freies Brom enthaltende Flüssigkeit mit *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform*, so nehmen diese das freie Brom auf und färben sich, je nach der Menge desselben, *gelb* bis *gelbbraun*.

Jodwasserstoff, HJ und Jodide, MJ .

Jodjon J' .

Jod und Jodverbindungen in der Heilkunde: *Freies Jod*, J (Jodum), findet, meist in Form alkoholischer Lösung (*Tinctura Jodi*, 10% Jod enthaltend) und in Form der sogenannten *Lugolschen Lösung* (Lösung von Jod und JK in Wasser), ausgedehnte äußerliche Verwendung. Ebenso werden *Jodide*, meist in Form der *Alkali-jodide* (Kaliumjodatium, Natriumjodatium) als wichtige Heilmittel *innerlich* wie *äußerlich* verwendend, bei den verschiedensten Erkrankungen. Auch hier handelt es sich, wie bei Alkalibromiden (siehe oben), um eine Wirkung des *Jodjons*.

Zuweilen gebraucht man auch *Jodide der Schwermetalle*, so die Jodverbindungen des Quecksilbers (siehe bei Quecksilber), des Eisens, des Bleis, wo dann Jodwirkung und spezifische Wirkung des Metalls sich kombinieren.

Versuchsmaterial: Kaliumjodid, KJ .

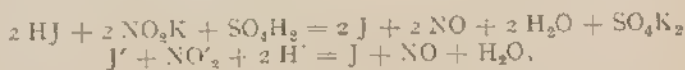
- 173 *1. Silbernitrat fällt unter denselben Bedingungen wie bei Chloriden und Bromiden *gelblichweißes Jodsilber*.



Das Jodsilber ist *unlöslich*, nicht nur in Salpetersäure, sondern, im Gegensatz zum AgCl und AgBr , auch in *kohlensaurem Ammoniak* und in *Ammoniak*.

- *2. *Oxydationsmittel scheiden, wie bei Bromiden, aus Jodiden 174 freies Jod aus.* Man kann hierfür dieselben Mittel, Chlorwasser oder Natriumhypochlorit, anwenden wie in (172) bei Bromiden; es genügen jedoch bei den Jodiden auch *schwächere Oxydationsmittel.* Solche schwächere Mittel, welche aus Jodiden leicht das Jod in Freiheit setzen, *nicht* mehr aber aus Bromiden das Brom, vermittelt deren sich also eine *Unterscheidung* zwischen den beiden Arten von Halogenverbindungen treffen läßt, sind *Salpetrige Säure* oder *Eisenchlorid*.

a) Man versetze eine *sehr verdünnte* Kaliumjodidlösung mit etwas Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumnitrit. Das frei werdende Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform beim Schütteln mit *violetter* Farbe.



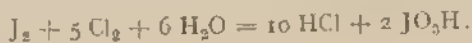
b) Man wiederhole den Versuch mit nicht zu wenig *Eisenchlorid* an Stelle des Kaliumnitrits; der Erfolg ist der Gleiche.

3. Man wiederhole den Versuch 174a, verwende aber 175 zum Nachweis des in Freiheit gesetzten Jods anstatt des Chloroforms *ganz dünne Stärkelösung.* (Umkehr von Versuch 164.)

4. Man versetze weiter eine *sehr verdünnte* Kaliumjodidlösung 176 vorsichtig tropfenweise mit *frischem, stark riechendem Chlorwasser* und *Chloroform*. Nachdem die violette Farbe aufgetreten, füge man *mehr Chlorwasser* hinzu, unter häufigem Schütteln. Es tritt ein Punkt ein, wo Lösung und Chloroform ganz farblos wird. —

Man wiederhole den Versuch und ersetze jetzt das Chloroform durch Stärkelösung (164). Die zuerst auftretende blaue Farbe der Jodstärke verschwindet beim weiteren Zusatz des Chlorwassers und Farblosigkeit tritt ein.

Das zunächst als *freies Element* auftretende Jod wird in beiden Fällen durch das *überschüssige Chlor* weiter zu farbloser *Jodsäure*, JO_3H , oxydiert.



Unterchlorige Säure, ClOH und Hypochlorite, ClOM .

Hypochloritionen ClO^- .

Die unterchlorige Säure, ClOH , läßt sich frei in wässriger Lösung darstellen; in der Analyse wie in der Praxis kommen jedoch nur ihre Salze, die *Hypochlorite*, zur Anwendung.

Eine der wichtigsten Verbindungen dieser Art ist der *Chlorkalk* oder Bleichkalk, der durch Überleiten von Chlor über Calciumhydroxyd fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt wird. Nach früherer Auffassung ist er ein Gemenge von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, $(\text{ClO})_2\text{Ca} + \text{CaCl}_2$, nach der jetzt mehr üblichen Auffassung eine Verbindung der Formel $\text{Ca}^{\text{II}}_{\text{OCl}}$.

Versuchsmaterial: *Chlorkalk*.

- 177 Man verleihe in einer Reibschale etwa 5 g Chlorkalk mit etwa 100 cc Wasser, lasse in einem Kolben absetzen und filtriere. Zu der klaren, jetzt $(\text{ClO})_2\text{Ca}$ und CaCl_2 enthaltenden Flüssigkeit setze man in einzelnen Portionen:

- 178 1. verdünnte Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein kräftiger Geruch (Vorsicht) nach freiem *Chlor*.



Es wird, wie diese Gleichung zeigt, das ganze im Chlorkalk enthaltene Chlor, *das des Chlorids wie des Hypochlorits* auf Zusatz von starken Säuren in *freies Halogen* umgewandelt. Die Reaktion beruht darauf, daß durch die Schwefelsäure in erster Phase aus dem Calciumchlorid Salzsäure, aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure, ClOH , freigemacht wird und daß dann in zweiter Phase die Salzsäure mit der unterchlorigen Säure sich folgendermaßen umsetzt:



Auch durch schwächere Säuren, wie Essig, oder auch durch die Kohlensäure der Luft wird bereits diese Zersetzung des Chlorkalks, wenn auch langsamer verlaufend, hervorgerufen. Hierauf beruht, da freies Chlor ein starkes Desinfizans ist, die Verwendung des Chlorkalks in der Medizin und der Hygiene.

- 179 2. Indigolösung (eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure) oder auch Lackmustinktur und etwas Schwefelsäure. Beide Farbstoffe werden entfärbt.

Diese „bleichende“ Wirkung, von welcher das Präparat den Namen „Bleichkalk“ erhalten hat, wird häufig in der Technik benutzt.

Borsäure, BO_2H_3 .

Das Bor fungiert als *dreiwertiges* Element und eröffnet im periodischen System die dritte Familie, die der Erden. Seine Eigenschaften aber ähneln mehr denen des Siliciums (vierte Familie des periodischen Systems, s. Anhang), und so stellt seine Oxydverbindung, die Borsäure, *nicht* etwa eine Base dar, gleich den Erden, sondern eine, allerdings *sehr schwache Säure*.

Diese Erscheinung ist allgemein. Alle in der obersten Horizontalreihe des periodischen Systems sich findenden Elemente ähneln in ihren Verbindungen *weniger ihrer eigenen Familie*, d. h. der Vertikalspalte, die sie eröffnen, als vielmehr dem *zweiten Gliede* der *rechts* von ihnen stehenden Familie. So ähnelt Li mehr dem Mg als dem Na; Be mehr dem Al als dem Mg. Die Eigenschaften aller Elemente dieser ersten Horizontalreihe des Systems erscheinen gewissermaßen nach rechts verschoben.

Als Typen der einfachsten Borverbindungen mögen dienen:

III BCl_3	HBOH BOH OH	III B_2O_3
Bor trichlorid	Borsäure	Boroxidanhydrid

Borverbindungen in der Heilkunde: Freie Borsäure, BO_2H_3 (Acidum boricum), weiße, schuppige, sich fettig anfühlende, etwas schwer in Wasser lösliche Kristalle bildend, wird in der Medizin als gelindes, kaum reizend wirkendes Antiseptikum vielfach *außerlich* angewendet. Ähnlich wirkt der Borax, Natriumpyroborat, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ (Natrium boracicum), der besonders zur Behandlung von Pilzbelägen (Soor) und Geschwüren in der Mundhöhle (Aphthen) dient. Borax verhält sich daneben noch, infolge der in wässriger Lösung eintretenden Hydrolyse (s. Versuch 183), wie ein schwaches Alkali.

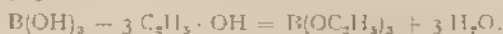
Untersuchungsmaterial: Natriumpyroborat (Borax).



1. Man bringe an der Schleife des Platindrathes etwas Borax ¹⁸⁰ mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet in die Bunsenflamme. Die verdampfende Borsäure färbt die Flamme *grün*. Man kann die Schwefelsäure durch etwas Glycerin mit gleichem Erfolg ersetzen.
2. Man übergieße in einem Porzellanschälchen ein wenig ¹⁸¹ fein gepulverten Borax mit etwa 2—3 cc konzentrierter Schwefelsäure, setze 5 cc starken Alkohol hinzu und mische.

Nach kurzem Stehen der Mischung zünde man den Alkohol an; es entsteht eine *schön grüne*, bei *geringen* Borsäuremengen *nur im Dunkeln* gut *wahrnehmbare* Flammenfärbung.

Die Reaktion beruht zunächst auf der Bildung von Borsäureäthylester, BOC_2H_5 , aus der Borsäure und dem Alkohol



Dieser Ester ist flüchtig; beim Verbrennen des überschüssigen Alkohols wird er zersetzt und die abgeschiedene, in der Flamme glühende Borsäure liefert die grüne Färbung der Flamme. Bei Anwendung eines Spektroskops beobachtet man in der Flamme ein für Borsäure charakteristisches Flammenspektrum.

- 182 Unter „Ethern“ versteht man in der organischen Chemie eine Klasse von Körpern, die man in gewissem Sinne mit den „Salzen“ der anorganischen Chemie vergleichen kann. Wie Salze aus einer Säure durch Ersatz des vertretbaren Wasserstoffs durch *Metalle* hervorgehen, so entstehen Ester dadurch, daß der Wasserstoff der Säuren durch eine zusammengesetzte kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gruppe, ein sogenanntes „*Alkoholradikal*“, ersetzt wird.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}$, Essigsäure.

$\text{Na} \cdot \text{OH}$, Natriumhydroxyd. $(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$, Äthylalkohol.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{Na}$, Natriumacetat. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$, Äthylacetat.
Essigsäureäthylester.

- 183 *3. Ein wenig Borax wird in etwas Wasser gelöst. Die wässrige Lösung reagiert, wie man sich durch rotes Lackmuspapier überzeuge, stark *alkalisch*, infolge von Hydrolyse (120). Man gibt Salzsäure bis zur schwach, aber auf Lackmus deutlich sauren Reaktion hinzu, und bringt in diese Flüssigkeit *Curcumapapier* oder besser *Curcuminpapier* hinein.

Trocknet man den Papierstreifen alsdann *langsam* auf dem *Wasserbade*, so färbt er sich, so weit er eingetaucht war, *braunrot*; wird die braunrote Stelle mit *Natronlauge* betupft, so färbt sich das Papier bei Curcuma *grünsehwarz*, bei Curcumin *blau*.

Charakteristische und empfindliche Reaktion auf Borsäure. Borsäure ist ein viel gebrauchtes, wenn auch nicht unbedenkliches Konservierungsmittel für Nahrungsmittel. Sie gelangt daher häufig zum analytischen Nachweis.

Kohlensäure, CO_2 und Karbonate, CO_3M_2 .

Karbonatjon CO_3^{--} .

Die Kohlensäure ist eine so schwache Säure, daß ihre Salze, die Karbonate, beim Übergießen mit den meisten anderen Säuren sofort zersetzt werden. Die freierwerdende Kohlensäure zerfällt dann weiter unmittelbar in H_2O und ihr Anhydrid CO_2 , das gewöhnlich kurzweg „Kohlensäure“ genannt wird.

Auf der unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmigen Natur dieses Anhydrids und der Überführung des Gases vermittlels Kalk- und Barytwasser in einen in Wasser unlöslichen Erdkarbonatniederschlag beruht der analytische Nachweis der Kohlensäure.

*Man bringe etwas Calciumkarbonat in einen Reagierzylinder, 184 übergieße mit verdünnter Salzsäure und lasse das sich entwickelnde spezifisch schwere Kohlendioxid durch Neigen des Zylinders in einen anderen bereitgehaltenen, mit einigen Kubikzentimetern klarem Barytwasser beschickten abfließen. Beim Umschütteln des zweiten Zylinders entsteht ein Niederschlag von CO_3Ba .

Andere in der anorganischen Analyse häufiger vorkommende „organische“ Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Cyankwasserstoff, finden sich in Abschnitt I. 3 unter (200), (205), (210), (220) behandelt. Beabsichtigt man zunächst einige einfache qualitative Analysen nach dem folgenden Abschnitt I. 2. auszuführen, so wären zweckmäßig die genannten Nummern vorher noch durchzusehen.

Will man von der Ausführung quantitativer Analysen nach I. 2. ganz absehen oder sie auf später verschieben, so gehe man jetzt unmittelbar zu den Reaktionen der Kohlenstoffkörper, Abschn. I. 3. über.

2. Qualitative Analyse einfacher chemischer Verbindungen.

(*Ein Metall, eine Säure.*)

Die systematische qualitative Analyse von anorganischen Gemengen beruht in erster Linie auf der Anwendung von „Gruppenreagentien“, d. h. von Reagentien, von denen jedes einzelne eine ganze Gruppe gelöster Körper fällt, durch *chemische Umsetzung* also aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand überführt.

Die gewöhnlich benutzten Gruppenreagentien sind:

1. Chlurwasserstoff, 2. Schwefelwasserstoff, 3. Ammoniak, 4. Ammoniumsulfid, 5. Ammoniumkarbonat. — Über die Wirkungsweise derselben gibt nebenstehende Tafel eine Übersicht.

Hat man demnach durch das erste Gruppenreagens, die Salzsäure, die in der Lösung des Gemenges enthaltenen Körper der ersten Gruppe gefällt und dann diesen unlöslichen Niederschlag von der übrighleibenden Flüssigkeit *mechanisch*, durch Filtration, getrennt, so wird weiter im Filtrat das zweite Gruppenreagens, der Schwefelwasserstoff, eine andere Reihe von Körpern niederschlagen, die sich wiederum durch Filtration abtrennen lassen usw. Bei sukzessiver Anwendung der einzelnen Gruppenreagentien, und zwar immer *gemäß in der angegebenen Reihenfolge*, läßt sich daher eine Lösung, die *sämtliche* in der Tafel angegebenen Stoffe enthält, durch chemische und mechanische Trennung, in eine Reihe unlöslicher Niederschläge der einzelnen Gruppen zerlegen.

Diese Grundsätze gelten allgemein für jede qualitative Analyse. Im nachstehenden sollen sie nur zur Lösung einer *verhältnismäßig einfachen* analytischen Aufgabe angewendet werden, nämlich für die *qualitative Analyse einfacher Verbindungen*. Als „einfache Verbindungen“ bezeichnen wir Salze, in denen nur ein Metall und ein Säurerest vorhanden ist.

Durch diese Beschränkung vereinfacht sich die analytische Untersuchung. Andererseits aber kann der nachfolgend beschriebene vereinfachte Untersuchungsengang in allen seinen Teilen auf Gemenge aus einer größeren Anzahl Bestandteile nicht ohne Weiteres angewendet werden.

Prüfung auf Metalle, Kationen.

Auflösung der Substanz.

Stellt die zu untersuchende Substanz einen festen Körper dar, so ist dieselbe in Lösung zu bringen.

Zur Orientierung über ihre Löslichkeitsverhältnisse stelle man zunächst mit *kleiner Probe* der feingepulverten Substanz Lösungsversuche im Reagierzylinder an. Als erstes Lösungsmittel dient Wasser, mit dem man die Substanz allmählich bis zum Kochen erhitzt. Löst dies, auch bei Vermengung von mehr Wasser, nicht, so koche man eine neue kleine Probe des Stoffs mit *konzentrierter Salz-*

Es werden gefällt durch:

I. Salzsäuren	II. Schwefelwasserstoff [in saurer Flüssigkeit]	III. Ammoniumsulfid [in ammoniakalischer Lösung bei Vorhandensein von Chlor- ammonium]	IV. Ammoniumcarbonat	Es verbleiben als nicht gefällter Rest
als <i>Asulfhydride</i> [daher löslich in Schwefel- alkalien]	als <i>Metallsulfide</i> [daher nicht löslich in Schwefel- alkalien]	als <i>Hydroxyde</i>	als <i>Sulfide</i>	
Blei (teilweise) weiß, kristalli- nisch, als $PbCl_2$	Arsen gelb, als $\{As_2S_3\}$ rot, als $\{Sb_2S_3\}$	Aluminium farblos, gallertartig, als $Al(OH)_3$	Mangan fleischfarbig, als MnS	Magnesium, Kalium, Natrium V.
Quecksilber (Hg); weiß, pul- verig, als $HgCl_2$	Antimon rot, als $\{Sb_2S_3\}$	Chrom blaugrün, als $Cr(OH)_3$	Zink weiß, als ZnS	Natriumphosphat fällt fällt nicht
Silber weiß, käsig, als $AgCl$	Zinn braun, als SnS	Eisen schwarz, als FeS	Calcium weiß, als $CaCO_3$	Magnesium weiß, als PO_4NH_4Mg Kalium Natrium
IV Wismut schwarz- braun, als Bi_2S_3	Kadmium gelb, als CdS	Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium weiß		

säure. Löst diese auch nicht, so ersetze man die Salzsäure durch Königswasser (Gemenge von 1 Vol.-Teil konzentrierter Salpetersäure mit 3 Vol.-Teilen konzentrierter Salzsäure). Wird auch hierdurch bei längerer Einwirkung, zuletzt in Kochhitze, die Substanz nicht gelöst, so gehört sie zu den „unlöslichen“ und wird nach S. 105 behandelt.

Hat man mit der kleinen Substanzprobe durch eins der Lösungsmittel Lösung erzielt, so löst man eine größere Menge, 2–3 g. der Substanz in diesem Lösungsmittel auf. Von den Säuren, insbesondere von dem Königswasser, verwende man tunlichst nicht mehr, als die eben ausreichende Menge, die sich aus den Vorversuchen schon annähernd ergeben wird. Eine Königswasserlösung ist dann noch durch Abdampfen in einer Porzellanschale unter dem Abzug bis auf ein Viertel ihres Volums von dem in ihr enthaltenen freien Chlor bzw. dem größten Teil der freien Säure zu befreien. In jedem Fall verdünnt man schließlich die erhaltene Lösung, welcher Art sie auch sein mag, mit Wasser auf etwa 100–150 cc. Diese Flüssigkeit heiße die „ursprüngliche Lösung“.

Gang der Untersuchung.

Die im nachfolgenden vorgeschriebenen, stets auszuführenden „Bestätigungsproben“ können, falls nichts anderes bemerkt, meist auch mit der ursprünglichen Lösung oder mit einem Teil der ursprünglichen Substanz vorgenommen werden.

I. Gruppe. Gruppenreagenz: HCl.

- I. Mußte zur Auflösung der Substanz Salzsäure oder Königswasser verwendet werden, so fällt die Anwendung des ersten Gruppenreagenz weg und man geht ohne weiteres zur II. Gruppe über.

Man versetzt eine Probe der wässrigen Lösung der Substanz mit ca. 10 cc verdünnter Salzsäure. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltriert. Der Niederschlag kann bestehen aus $PbCl_2$ oder Hg_2Cl_2 oder $AgCl$.

Er wird nach dem Auswaschen auf dem Filter mehrmals mit ziemlich viel kochend heißem Wasser übergossen.

Er löst sich auf: Bleichlorid. Mit dem bleihaltigen Filtrat sind die Bestätigungsreaktionen Nr. 16 u. 18 auszuführen.

Der Rückstand ist in heißem Wasser nicht löslich. Man übergießt denselben auf dem Filter mit verdünntem Ammon; eine Schwärzung zeigt Quecksilber an (32). Man löst die geschwärzte Substanz in etwas Königswasser und macht die Bestätigungsreaktion 40.

Der Rückstand hat sich in dem Ammoniak gelöst. Man versetzt das klare ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion (Lackmuspapier). Eine entstehende Trübung bzw. Fällung weist auf Silber hin (29).

II. Gruppe. Gruppenreagenz: H_2S .

Man versetze eine Probe der ursprünglichen Lösung, falls sie II. nicht bereits salzsauer ist, mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, alsdann mit *starkem* Schwefelwasserstoffwasser oder aber leiste Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit *stark nach H_2S riecht* (Vorsicht!). Dann erhitze man, zur sicheren Fällung der Arsensäure, (vgl. 65), zum Sieden und lasse, nach weiterem Einleiten von H_2S , etwas stehen.

- a) Es entsteht kein Niederschlag oder nur ein weißer Niederschlag bzw. eine solche Trübung von freiem, fein suspendiertem Schwefel. Vergl. 1 auf Seite 102.

Man geht zu Gruppe III über.

- b) Es entsteht ein gefärbter Niederschlag.

A. Der Niederschlag ist gelb. Es kann vorliegen Cd , As , Sn .

Man stelle eine etwas größere Menge desselben dar, filtriere ihn ab und behandle den ausgewaschenen Niederschlag in einem Porzellanschälchen mit etwa 10 cc gelbem Ammoniumsulfid unter ganz gelindem Erwärmen und Umrühren etwa 5 Minuten lang.

- v) der Niederschlag löst sich in $(NH_4)_2S$ völlig auf: As oder Sn .

Man übersättige die erhaltene Ammoniumsulfidlösung mit Salzsäure; es fällt der ursprüngliche gelbe Niederschlag der Sulfide wieder aus (vgl. 77). Man filtriere ab und behandle den Filterrückstand in einem Schälchen mit etwa 10 cc einer Lösung von Ammoniumcarbonat mehrere Minuten unter gelindem Erwärmen.

Der Rückstand

löst sich: As .

löst sich nicht: Sn .

Behandlung nach 2
auf Seite 102.

Behandlung nach 3
auf Seite 102

- β) Der Niederschlag löst sich nicht oder nicht ganz: Cd .

Man filtriert¹⁾ und löst den Filterrückstand in etwas Salpetersäure unter Erwärmen.

Bestätigung in dieser Lösung nach 48, 49, 50.

¹⁾ Man beachte hierzu Bemerkung 1 auf Seite 102

1. Daß der Niederschlag bzw. die Trübung lediglich Schwefel ist, davon überzeuge man sich durch Schütteln der trüben Flüssigkeit mit *Benzol*. Der Schwefel löst sich in Benzol, und es entstehen in der Ruhe zwei klare Schichten.

Der oft vorkommende Schwefelniederschlag rührt her von einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch eine in der Flüssigkeit enthaltene *oxydierende Substanz*. Diese Substanz kann vornehmlich sein:

- Chlor* in kleiner Menge, meist auftretend bei der Untersuchung einer mit Königswasser hergestellten Lösung.
- Ferrisalz*. In diesem Falle war die Farbe der ursprünglichen Lösung *gelb* und sie schlug beim Behandeln mit H_2S in *farblos* um (vgl. 98).
- Chromat* bzw. *freie Chromsäure*. In diesem Falle war die Farbe der ursprünglichen Lösung *gelb* oder *gelbbrot* und sie schlug beim Behandeln mit H_2S in *grün* um (vgl. 99).

2. *Nachweis des Arsens in der ammoniakalischen Lösung.*

Man behandle die ammoniakalische Lösung zunächst durch Kochen mit H_2O_2 und später mit Magnesiamischung genau nach Versuch 68.

3. *Nachweis des Zinns in dem von Ammoniumcarbonat nicht gelösten Niederschlag.*

Man löse den Niederschlag nach dem Abfiltrieren in einer *kleinen Menge* konzentrierter Salzsäure, gegebenenfalls unter Zusatz einiger *Tropfen* konzentrierter *Sulphetersäure* unter Erhitzen. In die mit Wasser etwas verdünnte Lösung stelle man eine Zinkstange. Nach längerem Stehen fällt *metallisches Zinn* schwammig oder in Flocken aus. Nach *Beendigung der Gasentwicklung* wird die Zinkstange abgeputzt, dann entfernt, die Flüssigkeit vom Zinnschwamm abgossen und dieser in wenig Salzsäure (konzentrierter) durch Erhitzen gelöst. Die Lösung von $SnCl_2$ wird mit $HgCl_2$ geprüft, nach 73.

4. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen im gelben Niederschlag (im Falle des Cadmiumarsenits oder -arsenats als ursprüngliche Substanz) würde sich dieses im Ammonsulfid gelöst haben, während CdS ungelöst zurückblieb.

Um das Arsen also nicht zu übersehen, übersättige man das bei A β zunächst erhaltene *schwefelammoniumhaltige Filtrat* vom ungelösten CdS mit HCl . Erhält man jetzt nicht einen *milchigen* weißen Niederschlag von Schwefel (aus dem Polysulfid Schwefel des gelben Ammonsulfids herrührend), sondern einen *flockigen gelbgefärbten*, so ist Arsen zu vermuten. Man filtriert den gelben Niederschlag ab und untersucht ihn auf Arsen durch Lösen in Ammoniumcarbonat usw., wie in A α und oben in 2.

B. Der Niederschlag ist orangerot: Sb.

Bestätigung in der ursprünglichen Lösung nach 63, 64.

C. Der Niederschlag ist dunkelgefärbt, braun bis schwarz.

Er kann enthalten ^{II}Sn, ^{II}Pb, ^{II}Cu, ^{II}Bi, ^{II}Hg. Neben einem von diesen Metallen kann aber auch noch Arsen vorhanden sein, wenn die ursprüngliche Substanz ein Arseniat oder Arsenit der Metalle dieser Gruppe darstellte.

Untersuchung des in II. C erhaltenen, braun bis schwarz gefärbten Niederschlags.

Man stelle zunächst, durch Einleiten von H_2S in die ursprüngliche Lösung, wie eingangs von II, eine etwas größere Menge des Niederschlags her und filtriere ab.

Man behandle den abfiltrierten schwarzen Niederschlag genau wie in b A. mit Ammonsulfid, filtriere die Lösung, die gegebenenfalls Arsen und Zinn enthält, ab, übersättige sie mit Salzsäure und verfare zum Nachweis des Zinns bzw. Arsens gerade wie in A a.

Der vom Schwefelammon nicht gelöste Anteil des schwarzen Sulfidniederschlags kann jetzt mit noch eins der Metalle Pb, Cu, Bi, Hg enthalten.

Man kocht den ganzen Niederschlag in einer Schale mit dem zwei- bis dreifachen Volum etwa 15prozentiger Salpetersäure einige Minuten, verdünnt mit dem vier- bis fünffachen an Wasser und filtriert, wenn der Sulfidniederschlag sich nicht auflöst, ihn wieder ab.

a) Es blieb ein Rückstand: HgS .

Man löst den Rückstand in *azung* Königswasser unter Erhitzen, kocht kurze Zeit, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtriert und führt damit die Bestätigungsreaktionen 40 und 41 aus.

b) Es blieb kein Rückstand. Die Lösung enthält: Pb, oder Bi, oder Cu. Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak im Überschuß und filtriert einen etwaigen Niederschlag ab.

Rückstand: $Pb(OH)_2$ oder $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, im Überschuß und filtriert gegebenenfalls.

Kein Niederschlag: Cu.

Rückstand: SO_4Pb . Kein Niederschlag: Bi.

Kupfer

Man löst den Rückstand in kochend-konzentrierter Ammonium (17) und führt mit der abfiltrierten Lösung als Bestätigung die Reaktionen 16 und 18 aus.

Man versetzt mit Ammoniak im Überschuß und erwärmt. Das geläute $Bi(OH)_3$ wird abfiltriert und in Salpetersäure gelöst. Mit Anfröhen der Lösung werden die Reaktionen 44 und 45 ausgeführt.

Bei Vorhandensein von Kupfer blaue Farbe. Ein Teil der ammoniakalischen Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert (Lachmst). Mit der sauren Flüssigkeit wird die Reaktion 21 ausgeführt.

Pb

Bi

Cu

III. Gruppe. Gruppenreagenz: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in ammoniakalischer Flüssigkeit.

- III. Man versetze die ursprüngliche Lösung der Substanz mit Chlorammon, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, endlich mit Schwefelammon.

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Glieder der Eisengruppe. Man geht zu IV über.

11. Es entsteht ein Niederschlag. Derselbe ist

a) fleischrötlich: Mangan, als MnS .

Bestätigung des abfiltrierten Niederschlages durch Versuch 112. In der ursprünglichen festen Substanz nach III.

b) bläulichgrün: Chrom, als $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Bestätigung: Man löst eine Probe des abfiltrierten Niederschlages in Natronlauge. Die grüne Lösung wird nach 88 behandelt und aus ihr CrO_4 ausfällt.

Hierzu vergleiche Zusatz 1 der folgenden Seite.

c) schwarz: Eisen.

Bestätigung durch Prüfen eines Teils der ursprünglichen Lösung mit Kaliumferrioxalat (100) sowie mit Rhodankalium (102) bzw. mit Kaliumferrioxalat (114).

Überdies wird zugleich die Wertigkeitsstufe des Eisens in der Substanz erkannt.

d) weiß: Der Niederschlag kann sein: 1. Zink, in der Form von ZnS , oder 2. Aluminium, Al , in der Form von $\text{Al}(\text{OH})_3$, oder aber 3. ein Phosphat oder Oxalat eines alkalischen Erdmetalls, wenn die ursprüngliche Substanz aus einem dieser Salze bestand.

Diese Salze werden nämlich aus ihrer Lösung in Salzsäure durch die Neutralisation mit Ammon unverändert niedergeschlagen.

Zur Entscheidung hierüber versetzt man eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und dann weiter mit Natronlauge. Der zuerst jedenfalls entstehende Niederschlag wird im Überschuss der Natronlauge wieder aufgelöst oder nicht.

1. Der Niederschlag löst sich wieder auf: Zn oder Al.

a) Die Hälfte der alkalischen Lösung versetzt man mit etwas Schwefelwasserstoffwasser; weißer Niederschlag: Zn (116).

- 1) Entsteht durch H_2S kein Niederschlag, so versetzt man die andere Hälfte der alkalischen Lösung mit *Ammoniumchlorid* und erwärmt. Gullerartiger Niederschlag: Al (79).
2. Der Niederschlag löst sich nicht auf: Phosphat oder Oxalat eines alkalischen Erdmetalls.

Die Behandlung dieses letzteren Falles siehe unter Zusatz 2.

Zusätze zu Gruppe III.

1. Ist Chrom nach III, b nachgewiesen, so beachte man, ob die *ursprüngliche Substanz* bzw. ihre Lösung bereits *grün* war. Dann war das gefundene Chrom in dieser Lösung von vornehmer als *Base* vorhanden, als Cr^{+++} Ion, und man hat in dieser Gruppe auf ein weiteres Metall keine Rücksicht mehr zu nehmen.

War jedoch die ursprüngliche Substanz bzw. ihre Lösung *gelb* und wurde sie erst durch die Behandlung mit H_2S grün, so war das Chrom als *Chromsäure* vorhanden. Dann ist auch das *Metall* des Chromats zu suchen, falls es nicht schon in II gefunden ist, z. B. Blei im Bleichromat.

Dieses Metall kann in einer der folgenden Gruppen IV, V, VI stecken und wird dann dort gefunden werden; es kann aber auch, falls es zur Eisengruppe gehört und ein *farbloses Sulfid oder Hydroxyd* liefert (Zn bzw. Al), noch in dem blaugrünen Chromhydroxyniederschlag *mit enthalten* sein. Eine etwas größere Menge des blaugrünen Niederschlags ist deswegen herzustellen und noch folgendermaßen zu behandeln.

Man trockne den Niederschlag, schmelze ihn mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat in einem Tiegel, am besten Platintiegel, und führe ihn so in Natriumchromat über (85). *Löst* sich dann die erkaltete Schmelze *klar* in Wasser, so ist nur *Chromhydroxyd* in dem Niederschlag vorhanden gewesen. *Löst* sie sich *nicht klar* in Wasser, so filtriert man den Rückstand (CO_2 Zn bzw. Al_2O_3) ab, löst ihn in Salzsäure und versetzt diese Lösung zunächst mit Natronlauge im Überschuß. Bei Zn und Al bildet sich eine klare Lösung von Zinkat oder Aluminat. Die Entscheidung zwischen Zn und Al erfolgt dann nach III, d, 1, n und l.

2. Der weiße *Schwefelammoniumniederschlag* ist, wie in III, d, 2, festgestellt, das Phosphat oder Oxalat eines Erdmetalles.

Zur weiteren Verfolgung dieses etwas schwierigeren Falles benutzt man die ursprüngliche Substanz.

Vorprüfung auf die Natur der Säure.

- a) auf *Oxalsäure*. Man verrührt ein wenig der festen ursprünglichen Substanz mit gleichviel feingepulvertem Braunerstein (MnO_2) und etwas Wasser in einem Schälchen. Dann setzt man tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Aufbrausen von Kohlensäure; Oxalsäure.

- β) auf *Phosphorsäure*. Man löst eine *kleine* Probe der Substanz in etwas Salpetersäure, versetzt mit Molybdänlösung im Überschuß und erwärmt. Gelber Niederschlag: Phosphorsäure (157).

Je nach dem Anfall dieser Prüfung ist die weitere Behandlung verschieden, da beide Säuren weggeschafft werden müssen, aber auf verschiedene Art.

- αα) *Es ist Oxalsäure gefunden worden.*

Man glüht eine passende Menge der ursprünglichen Substanz in einem Tiegel bei ganz schwacher Rotglut und zerstört dadurch die Oxalsäure.

Den Glührückstand löst man in einer gerade ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure und prüft diese Lösung auf Ba, Sr, Ca nach IV.

Auf Magnesium braucht im Falle des Oxalats an dieser Stelle keine Rücksicht genommen zu werden, da Magnesiumoxalat durch Ammon in salmiakhaltiger Flüssigkeit nicht niedergeschlagen wird, also auch nicht in den Gruppen-niederschlag III übergeht.

- ββ) *Es ist Phosphorsäure gefunden worden.*

Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden.

Man löst eine Probe der *ursprünglichen Substanz* in möglichst wenig Salzsäure. Die Lösung wird mit Ammonkarbonat vorsichtig neutralisiert, bis eben eine kleine Fällung eintritt, die dann wieder in ein bis zwei Tropfen Salzsäure gelöst wird. Alsdann setzt man etwas *Ammonacetat* hinzu und tropfenweise *Ferrichlorid*. Es entsteht eine Fällung von gelblichem Ferriphosphat. Die Ferrichloridlösung wird vorsichtig so lange hinzugesetzt, bis die über dem Ferriphosphatniederschlag stehende Flüssigkeit rot-bräunlich gefärbt ist. Das Ganze wird dann, gegebenenfalls nach Zusatz von etwas Wasser, zum Sieden erhitzt und *kochendheiß abfiltriert*. Das Filtrat muß farblos sein, andernfalls versetzt man es mit ein paar Tropfen Ammon, erhitzt nochmals und filtriert wiederum.

Im Filtrerrückstand ist jetzt die gesamte Phosphorsäure als Ferriphosphat enthalten, im klaren Filtrat ist eins der *Erdmetalle* Ca, Sr, Ba, Mg.

Ermittlung des Erdmetalls.

Diese von Phosphorsäure befreite Lösung des Erdmetalls prüfe man jetzt nach IV und V auf Ca, Sr, Ba, Mg.

IV. Gruppe. Gruppenreagenz: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$.

- IV. Zu einem Teil der ursprünglichen Lösung setzt man Chlorammonium, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, endlich *Ammonkarbonat* und erwärmt einige Minuten gelinde.

- a) Es entsteht **kein Niederschlag**: Abwesenheit von alkalischen Erden. Man geht zu V über.
- b) Es entsteht ein **Niederschlag**: Ca, Sr, Ba.

Man filtriere den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Dann löse man ihn in *möglichst wenig* Salzsäure und verdünne mit etwas Wasser. Zu *einem Teil* der filtrierten, völlig klaren Lösung setze man ebensoviel klares Gipswasser, SO_4Ca .

Es entsteht:

1. Sofort Trübung bzw. Niederschlag: Ba.
2. Anfangs keine Trübung, jedoch *nach einigen Minuten*: Sr.
3. Keine Trübung, selbst nicht nach längerer Zeit: Ca.

Bestätigungsreaktionen

- zu 1. Man versetze einen Teil der sehr schwach salzsäuren Lösung des *Ammonkarbonatniederschlags* mit neutralem (gelbem) Kaliumchromat: Fällung von CrO_4Ba (130);
- zu 2. Rote Flammenfärbung durch die *ursprüngliche Substanz* bzw. ihre konzentrierte Salzsäurelösung beim Einführen in die Bunsenflamme am Platindraht (132);
- zu 3. Ein Teil der *ursprünglichen Lösung* der Substanz wird mit ein bis zwei Gramm Ammonsulfat versetzt, aufgeköcht und filtriert. Zinn klaren Filtrat, das jetzt weder Ba noch Sr enthalten kann, setzt man Ammonoxalat. Fällung: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ (127).

V. Gruppe. Gruppenreagenz: $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$.

Zu der Probe der ursprünglichen Lösung, die nach IV mit V. NH_4Cl , NH_3 und dem Gruppenreagenz $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ versetzt, keinen Niederschlag lieferte, setze man ohne weiteres Natriumphosphat. Entsteht nicht sofort ein *kristallinischer Niederschlag*, so versuche man, ob Reiten der Gefäßwände mittels eines Glasstabes ihn nicht hervorruft.

Kein Niederschlag: Man geht zu VI über.

Niederschlag: Magnesium (142).

VI. Gruppe.

Einen Teil der ursprünglichen festen Substanz, oder, falls von VI. vorgeben eine Lösung vorliegt, eine Probe ihres Verdampfungs-

nickslandes erbatze man mit Natronlauge im Reagierzylinder. Man erhält

ammoniakalische Dämpfe (150): Ammonium,

keine ammoniakalischen Dämpfe: Alkalien.

Man prüfe die ursprüngliche Substanz in konzentrierter Lösung:

a) nach dem Neutralisieren durch KOH nach 143 auf Na_3

b) nach 146 mit K.

In Wasser, Salzsäure und Königswasser unlösliche Körper.

Die Zahl derartiger „unlöslicher“ Körper ist im allgemeinen nicht groß. Von den natürlichen unlöslichen Silikaten, Fluoriden usw. soll hier abgesehen und der Nachweis nur auf die häufig in der Analyse auftretenden schwerlöslichen Sulfate des Bleis, Strontiums und Baryums beschränkt werden.

Eine kleine Probe der unlöslichen ursprünglichen Substanz rühre man auf einem Porzellantiegeldeckel mit Ammonsulfid an. Wird die Substanz

a) schwarz, so ist wahrscheinlich Bleisulfat vorhanden.

Nachweis des SO_4Pb .

Man koche eine Probe der Substanz mit einer konzentrierten Lösung von CO_3Na_2 eine Zeitlang, filtriere und wasche gut aus. Im Filtrate prüfe man nach Übersättigung mit Salzsäure mittels BaCl_2 auf Schwefelsäure (153).

Den Filtrierrückstand, der jetzt ganz oder doch zum großen Teil CO_3Pb darstellt, behandle man mit etwas Salpetersäure, filtriere, falls nötig, und wäse in der Lösung das Blei nach 16 bzw. 18 nach.

b) nicht gefärbt, so fehlen Schwermetalle.

Man nenne dann eine Probe der Substanz mit dem Vier- bis Fünftfachen eines Gemisches aus gleichen Teilen wasserfreien Natrium- und Kaliumkarbonats, und schmelze in einem Tiegel bis zum ruhigen Fluß, in dem die Masse einige Minuten erhalten wird.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser behandelt, das Unlösliche abfiltriert und auf dem Filter vollständig angewaschen. Das Filtrat prüfe man nach Übersättigen mit Salzsäure mittels BaCl_2 auf Schwefelsäure; den Filtrierrückstand (CO_3Ba bzw. CO_3Sr) behandle man mit der zur Lösung der Carbonate gerade ausreichenden Menge Salzsäure, filtriere klar, wenn nötig, und prüfe die Lösung auf Ba bzw. Sr wie oben in IV b.

Prüfung auf Säuren, Anionen.

Für die Prüfung auf Säuren, Anionen, ist es bis jetzt nicht gelungen, entsprechend dem Verfahren bei Aufsuchung der Metalle, der Kationen, einen allen Anforderungen entsprechenden systematischen Gang aufzustellen. Man verfährt vielmehr in der Regel so, daß man in *gesonderten Versuchen auf jede einzelne der vermuteten Säuren prüft*.

Da man durch die *vorangegangene Prüfung auf Kationen* das vorhandene Metall kennt, so verschafft man sich für die Ermittlung des Anions *bedeutende Vereinfachung*, wenn man die Löslichkeitsverhältnisse der zur Untersuchung vorliegenden Substanz sachgemäß in Betracht zieht.

So erscheint es beispielsweise überflüssig, eine in Wasser zu neutraler bzw. schwach-saurer Flüssigkeit *leicht auflösliche* Substanz, in welcher etwa Blei oder Baryum gefunden wurde, auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure zu prüfen; denn diese Säuren bilden mit den beiden Metallen schwerlösliche Verbindungen.

Ebenso kann bei einem in Wasser unlöslichen Salz, das etwa Magnesium oder Kupfer enthält, die Untersuchung auf Salpetersäure und Schwefelsäure meist ruhig wegfallen.

Zur Orientierung über die Löslichkeitsverhältnisse der von den wichtigsten hier in Betracht kommenden Säuren gebildeten Salze diene die folgende kleine Übersicht.

Es lösen sich in Wasser: Alle Salze der Säuren NO_3H (mit Ausnahme einiger basischer Schwermetallsalze); NO_2H ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$; SO_3H_2 (mit Ausnahme des Ba-, Sr-, Ca-, Pb-Salzes); HCl , HBr , HI (mit Ausnahme des Ag-, Hg-, Pb-, Cu-Salzes).

Es sind unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Säuren die Salze, denen die Säuren bzw. Säureanhydride: CO_2 ; As_2O_3 ; As_2O_5 ; CrO_3 ; P_2O_5 ; SO_3H_2 ; B_2O_3 ; $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ zugrunde liegen.

Eine Ausnahme machen bei allen diesen Säuren die Salze der *Alkalien*; diese sind in Wasser löslich.

Vorprüfung.

In einzelnen Fällen wird man die in Frage kommende Säure bereits bei der Prüfung auf Metallionen im Laufe des gewöhnlichen Analysegangs ermittelt haben. So die *Chromsäure*, die *arsenige Säure*, die *Arsensäure*. Andere, wie die *Kohlensäure* der Carbonate, der *Schwefelwasserstoff* der Sulfide, werden sich häufig beim Lösen der Substanz in Säuren durch Aufbrausen bzw. Geruch bereits bemerklich gemacht haben.

Vor der eigentlichen Prüfung auf die anderen Säuren empfiehlt sich in jedem Falle die Vornahme einer summarischen Vorprüfung.

Man übergieße eine Probe der *ursprünglichen Substanz* (eine Messerspitze) in einem Reagierzylinder

1. mit *verdünnter Schwefelsäure* oder auch Salzsäure und erwärme später gelinde.

Man beobachtet dann unter Umständen:

Aufbrausen:	Geruch nach:	Rote Dämpfe:
CO_2	Blämsäure (Cyanverbindungen)	Salpetrige Säure
(Beweis nach 184)	Schwefelwasserstoff (Sulfide)	
	Schwefliger Säure (Sulfite):	

2. mit etwa dem vier- bis fünffachen Volum *konzentrierter Schwefelsäure* und erhitze, allmählich *stärker*, jedoch nicht bis zum Sieden der Schwefelsäure. Man beobachtet dann:

Entwicklung von Gasen:	Keine Gasentwicklung	Schwärzung: unter Kolder- abscheidung (und CO_2 , CO - und SO_2 -Ent- wicklung)
farblosen:	gefärbten:	
HCl ; NO_2H ; CO_2 ;	braungelb; Br	Borsäure
H_2S ; SO_2 ;		Phosphorsäure
$\text{CO}_2 + \text{CO}$		Schwefelsäure
(aus Oxalsäure);	rot; N_2O_3	
	violett: J	
Essigsäuredämpfe,	gelbgrün: ClOH .	Weinsteinsäure.

Für die folgende, eigentliche Prüfung auf Säuren ist es zur Vermeidung störender Nebenreaktionen nützlich, die Säuren lediglich in Form von Salzen eines Metalls der Alkalien oder alkalischen Erden in Lösung zu haben.

Man demnach die Untersuchung ergeben, daß in der Substanz ein *Schwermetall* vorhanden ist, so wird man am besten letzteres zuerst wegschaffen. Vgl. Vorbemerkung Seite 82.

Herstellung der Lösung zur Prüfung auf Säuren.

a) Man kocht etwa 1–2 g der feingeriebenen ursprünglichen Substanz mit 5–6 g kristallisiertem Natriumkarbonat und etwa 30 cc Wasser in einer Porzellanschale eine Viertelstunde lang heftig unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Ist Ammoniak in der Substanz vorhanden, so ist das Kochen bis zur Entfernung des Ammoniaks fortzusetzen. Man filtriert dann den Metallkarbonat- bzw. Hydroxydniederschlag ab. Im Filtrat findet sich *neben dem überschüssigen CO_3Na_2 die vorhandene Säure als Natriumsalz.*

b) Das hier beschriebene einfache Verfahren wird umständlicher, wenn bei der vorausgegangenen Prüfung auf Kationen Arsen, Antimon, manchmal auch Zinn gefunden wurden. Diese nämlich, als Säurebildner, gehen auch in die Sodalösung über und müssen aus dieser noch weggeschafft werden.

Man stellt zunächst die Sodalösung nach a) her und prüft in einem kleinen Teilchen derselben, nachdem dieses mit etwas Salzsäure übersättigt ist, mit BaCl_2 auf SO_4^{--} (153). Alsdann säuert man die ganze übrige Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt und fällt aus ihr durch Schwefelwasserstoff das Arsen oder Antimon (Zinn) aus. Nachdem dann noch aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags der H_2S durch gelindes Erwärmen und Hindurchleiten von Luft vollständig vertrieben ist, können mit der erhaltenen Flüssigkeit die nachfolgend angegebenen Proben 1—8 auf die einzelnen Anionen (außer SO_4^{--} , worauf ja schon vorher geprüft war) ausgeführt werden.

Ein Übersättigen mit Säure bei diesen Proben ist dann natürlich nicht mehr nötig. Bei Oxalsäure nach 5 übersättigt man vielmehr mit Ammon. Bei Borsäure (7) übersättigt man zunächst mit kohlensaurem Natrium, dann ganz schwach mit Salzsäure. Bei (8), zur Prüfung auf Weinsäure, neutralisiere man die Lösung vorher genau mit etwas Kalilauge.

Mit der so vorbereiteten Lösung werden, *jedesmal in gesonderten Teilen derselben*, folgende Reaktionen ausgeführt. Man prüft, wenn die Sodalösung lediglich nach a dargestellt war, also keine Behandlung mit Schwefelwasserstoff (nach b) nötig gewesen war, folgendermaßen:

1. nach Übersättigen mit Salpetersäure auf Halogenwasserstoffsäuren.

Ein Niederschlag mit Silbernitrat zeigt das Vorhandensein von Cl' oder Br' oder J' oder auch CN' an (Vgl. Versuche 170, 171, 173, 221.)

Löst sich der abfiltrierte Niederschlag leicht in Ammonkarbonat, so ist nur Chlorjod, vielleicht auch Cyanjon vorhanden.

Löst er sich nicht leicht in Ammonkarbonat, so prüft man in einzelnen Teilen der Flüssigkeit auf

Br' nach 172.

J' nach 174, 175.

Cyanjon wird bei der Vorprüfung meistens schon durch den Blausäuregeruch erkannt sein. Man prüfe zur Vorsicht darauf nach 222 bzw. 223.

2. *nach Übersättigen mit Salzsäure auf Schwefelsäure.*
Ein Niederschlag mit BaCl_2 zeigt Schwefelsäure an (153).
3. *nach Übersättigung mit Schwefelsäure auf Salpetersäure.*
Man benutze die Eisenvitriolreaktion (161).
4. *nach Übersättigung mit Salpetersäure auf Phosphorsäure.*
Man prüfe mit Molybdänlösung nach Versuch 167.
5. *nach dem Übersättigen mit Essigsäure auf Oxalsäure.*
Man prüfe mit Gipswasser nach Versuch 207.
6. *auf Essigsäure.*

Nach Versuch 202. Kann unter Umständen auch mit der ursprünglichen Substanz ausgeführt werden.

7. *auf Borsäure.*

Ein Teil der Lösung wird mit Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit auf *Lackmus sauer* reagiert, und dann die Circumreaktion (Versuch 183) ausgeführt.

Ein anderer Teil der Lösung wird zur Trockene verdampft (bei Abwesenheit von Kupfer kann auch die ursprüngliche Substanz *direkt* benutzt werden) und mit dem Rückstand Versuch 181 angestellt.

8. *auf Weinsäure.*

Man übersättige einen Teil der Lösung vorsichtig mit *konzentrierter* Essigsäure und füge (nach 212) eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat hinzu. Einen anderen Teil der mit Essigsäure übersättigten Lösung versetze man mit Calciumchlorid und dann mit Ammoniak im Überschuß. (213 und 214.)

Andere etwa vorhandene Säuren werden in der Vorprüfung bereits erkannt sein oder wenigstens Andeutungen für ihr Vorhandensein gegeben haben. Zu Spezialreaktionen auf diese dienen die im Abschnitt Säuren, Seite 82 n. f., enthaltenen Beschreibungen ihrer Reaktionen.

3. Reaktionen von Kohlenstoffverbindungen, sogenannter „organischer“ Körper.

Die nachfolgenden Übungen sollen in erster Linie eine Bekanntschaft mit wenigstens einigen der Hauptkörpergruppen der organischen Chemie vom praktisch-chemischen Standpunkte aus vermitteln. Die Repräsentanten dieser Gruppen sind aber gleichzeitig so gewählt, daß sie in näherer Beziehung zur Medizin stehen.

Alkohole.

Werden in einer Molekel eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs, 185
z. B. Methan CH_4 , Äthan C_2H_6 , Propan C_3H_8 usw. Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt, so entstehen Alkohole.

Tritt in eine Molekel des Kohlenwasserstoffs eine Hydroxylgruppe ein, so entsteht ein einwertiger Alkohol, treten zwei Hydroxylgruppen ein, so entsteht ein zweiwertiger Alkohol usw.

Methylalkohol (Holzgeist), CH_3OH .

Einfachster einwertiger Alkohol. Farblose, mit Wasser sich 180
mischende Flüssigkeit, von „geistigem“ Geruch und brennendem Geschmack. Siedepunkt 67° (bei 760 mm), Dichte 0,796 (20°).

In der Heilkunde wird der Methylalkohol nicht verwendet. Bei mißbräuchlicher Anwendung als *Grüngeist* an Stelle des gewöhnlichen Äthylalkohols hat er sich als viel giftiger als dieser erwiesen. Vielleicht, weil er im Organismus zum Teil wenigstens in giftige Oxydationsprodukte, Formaldehyd (siehe unten) und Ameisensäure, übergeht.

In der Technik dient der Methylalkohol, der Holzgeist, zum „Denaturieren“, „Vergällen“ des gewöhnlichen Äthylalkohols, des Weingeistes.

Der Methylalkohol wird im großen gewonnen aus dem Produkte der trockenen Destillation des Holzes, dem rohen „Holzessig“.

Der rohe Holzessig (*Acetum pyrolignosum crudeum*) dient in der Heilkunde, mit Wasser verdünnt, äußerlich als Antiseptikum. Denn er enthält neben Essigsäure und Methylalkohol noch wechselnde Mengen von Aceton, Phenole (s. später) und andere Teerbestandteile.

Äthylalkohol (Weingeist), $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.

Einwertiger Alkohol des Äthans. Farblose Flüssigkeit vom 187
Siedepunkt $78,3^\circ$ (760 mm), Dichte 0,789 (20°), mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

In der Heilkunde in zwei Stärken verwendet:

a) als Spiritus. Dichte 0,830—0,834 (11,3—90,1 Vol.-% C_2H_5O);

b) als Spiritus dilutus. Dichte 0,892—0,896 (69—68 Vol.-% C_2H_5O).

- 188 In beiden besprochenen Alkoholen ist das die für Alkohole charakteristische *Hydroxylgruppe* führende Kohlenstoffatom noch mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten also die Gruppe $-C \begin{smallmatrix} H_2 \\ OH \end{smallmatrix}$. Solche Alkohole werden als *primäre* bezeichnet.

Findet sich in einem Alkohol das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom nur noch mit *einem* Wasserstoffatom verbunden, enthält er also die Gruppe $>C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}$, so bezeichnet man ihn als *sekundären* Alkohol. Führt er aber die Gruppe $=COH$, steht also das hydroxylführende Kohlenstoffatom *unmittelbar* gar nicht mehr mit Wasserstoffatomen, sondern nur noch mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung, so heißt der Alkohol ein *tertiärer*.

Ein in der Heilkunde angewendeter *tertiärer* Alkohol ist der *tertiäre Amylalkohol*, $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot COH$. Er wird unter dem Namen *Amylenhydrat* (*Amylenum hydratum*) als Schlafmittel benutzt.

Oxydation der Alkohole.

- 189 Bei der Oxydation liefern die *primären Alkohole* zunächst *Aldehyde*, z. B. gibt der Äthylalkohol



Die *Aldehyde* gehen ihrerseits bei weiterer Oxydation in *Karbonsäuren* über, z. B. liefert der Acetaldehyd



Die *Aldehyde* (Name bedeutet Alkohol dehydrogenatus) enthalten also die für sie charakteristische¹⁾ Gruppe COH , die *Karbonsäuren* führen die für Säuren charakteristische Gruppe $COOH$, die *Carboxylgruppe*.

¹⁾ Man beachte die Verschiedenheit der COH Gruppe der Aldehyde und der *tertiären* Alkohole (188). Tertiäre Alkohole $-C \begin{smallmatrix} O \\ - \\ OH \end{smallmatrix}$; Aldehyde $-C \begin{smallmatrix} O \\ = \\ H \end{smallmatrix}$.

Formaldehyd (Methylaldehyd), $\text{H} \cdot \text{COH}$.

190

Der Formaldehyd wird im großen durch Oxydation des Methylalkohols, des Holzgeistes, durch Luft bei Gegenwart von erhitztem Kupfer dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er gasförmig, in Wasser leicht löslich.

Man erhitze ein zu einem Köllchen von 5—10 cm Länge aufgewickeltes Stück Kupferdrahtnetz in der Bunsenflamme zum Glühen. Das Drahtgewebe oxydiert sich oberflächlich zu festem CuO . Man läßt es dann in *heißen* Zustand in einen bereitgestellten Reagierzylinder gleiten, in dem etwa 1 cc (nicht mehr) Methylalkohol sich befindet.

Während das Kupferoxyd des Netzes zu blankem Kupfer reduziert wird, oxydiert sich der Methylalkohol zu Formaldehyd:



der leicht an seiner Reizwirkung auf Nase und Augen erkenntlich ist.

Eine wässrige, etwa 30% $\text{H} \cdot \text{COH}$ haltende Lösung des Formaldehyds dient unter dem Namen *Formalin* (Formaldehyd solutus) als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel. Beim Versäuben des Formalins dringt der gasförmige, für Bakterien äußerst giftige Formaldehyd in alle Zwischenräume von Möbeln, Kleidern, Wandbekleidungen usw. leicht ein, ohne, wie das zu ähnlichen Zwecken verwendbare Chlor (vgl. Chlorkalk, 178), Farben und Stoffe anzugreifen.

Auch die Zahnheilkunde verwendet das *Formalin* in manchen Fällen als Zusatz zu desinfizierenden Pasten.

Alle Aldehyde oxydieren sich leicht zu den ihnen entsprechenden Säuren. Bringt man sie daher mit geeigneten gelösten Metallsalzen zusammen, so reduzieren sie die Metallionen zu Metall bzw. zu einer niederen Oxydations-, Wertigkeitsstufe des Metalls.

1. Man versetze 2—3 cc Silbernitratlösung mit 5 cc Wasser mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Den bräunlichen Niederschlag von Silberhydroxyd löse man durch *tropfenweises* vorsichtiges Zufügen von Ammoniak. Zu der ammoniakalischen Silberlösung gebe man *einige Tropfen Formalin* und erwärme *ganz gelinde*. Das Silber wird metallisch abgeschieden, oft in Form eines Silber spiegels.
2. Zu etwa 10—15 cc Fehlingscher Lösung (hierüber siehe 257) setze man einige Tropfen *Formalin* und erhitze. Unter Übergang des Formaldehyds in Ameisensäure wird rotes Cuproxyd, Kupferoxydul, Cu_2O , abgeschieden.

103 Mit Ammoniak bildet Formaldehyd leicht das *Hexamethylen-tetramin*, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Man versetze etwa 5—10 cc Formalin mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß und dampfe *auf dem Wasserbade* in einem Porzellanschälchen ein. Es hinterbleibt eine weiße, kristallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, das Hexamethylen-tetramin.



In der Heilkunde dient das Hexamethylen-tetramin unter dem Namen Urotropin (auch Formin, Aminoform, Triton genannt) *innerlich* als Mittel gegen Blasenleiden und Gicht. Durch Abspaltung von Formaldehyd wirkt es im Urin antiseptisch und soll weiter durch Bildung von verhältnismäßig leicht löslicher Diformaldehyd-harnsäure (löslich in 300—400 Teilen Wasser) die sehr schwer lösliche Harnsäure (siehe 225, löslich bei 18° in etwa 80 000 Teilen Wasser) der Blasensteine und der gichtischen Konkretionen auflösen.

Das Urotropin ist eine einsäurige Base. Das *säure* Salz des Urotropins, das Saliformin, wird *innerlich* zu ähnlichen Zwecken verwendet, ebenso das *sulfosäure* Hexamethylen-tetramin, das Hexal, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, wie das *sekundäre sulfosäure* Hexamethylen-tetramin



Auch das *kaupfsäure* Salz des Hexamethylen-tetramins, das Ampho-tropin.

Überhaupt werden in neuerer Zeit eine große Anzahl Präparate, die sich aus Formaldehyd in Verbindung mit den verschiedensten Stoffen zusammensetzen, als *innerliche* und *äußerliche* Heilmittel empfohlen.

Acetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$.

Äthylalkohol wird durch Oxydationsmittel in Acetaldehyd $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})$ und weiter zum Teil auch in Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ übergeführt.

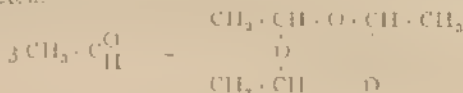
104 Man versetze einige cc Alkohol mit etwas Schwefelsäure und gelöstem Kaliumbichromat. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit grün durch Reduktion des Chromats zu Chromsulfat; zugleich tritt der erstickende Geruch des Acetaldehyds auf.



Der reine Acetaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 21°, von unangenehm, erstickendem Geruche. Er gibt die gleichen Reduktionserschei-

nungen wie oben der Formaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur geht er durch Einwirkung geringer Mengen von Mineralsäuren (H_2SO_4 , HCl) in den gleichfalls flüssigen *Paraldehyd* über.

Der *Paraldehyd* ist ein *Polymeres* des gewöhnlichen Acetaldehyds; drei Molekeln des letzteren sind zu einer Molekel Paraldehyd zusammengesetreten.



In der *Heilkunde* dient der *Paraldehyd* (*Paraldehydum*) als zwar schwächeres, dafür aber nur geringe Nüchtigkeit zeigendes Schlafmittel.

Säuren.

Führt eine Säuremolekel nur eine *einzige Karboxylgruppe*, COOH , so stellt sie eine *einfasische Säure*, eine *Monokarbonsäure* dar (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure); enthält sie *zwei Karboxylgruppen*, so bezeichnet man sie als eine *zweibasische Säure*, eine *Dikarbonsäure* (z. B. Oxalsäure).

Monokarbonsäuren.

a. acyklische (aliphatische) Monokarbonsäuren.

Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{COOH}$.

117

Formiatjon $\text{H} \cdot \text{COO}^-$.

Die Ameisensäure entsteht durch Oxydation des Formaldehyds. *Technisch* gewinnt man sie meist durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin oder in neuerer Zeit durch Einwirkung von Generatorgas (CO) auf Alkalihydroxyde bei ca. 200° : $\text{CO} + \text{NaOH} = \text{HCOONa}$. — In reinem Zustande stellt sie eine farblose flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch dar.

In der *Heilkunde* bezeichnet man als *Acidum formicium* (*formica*, die Ameise) eine 25prozentige wässrige Lösung von $\text{H} \cdot \text{COOH}$. Eine 1prozentige weingeistig-wässrige Lösung des *Acidum formicium* dient unter dem Namen *Spiritus formicianum* äußerlich als hautreizendes Einreibungsmittel.

Versuchsmaterial: 25 Proz. Ameisensäure.

1. Man versetze Ameisensäure mit Bleiessig (gelöstem basischem Bleiacetat, siehe S. 11). Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag: Bleiformiat ($\text{H} \cdot \text{COO}$)₂Pb. Das bei gewöhnlicher Temperatur schwer lösliche Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden.
2. Man verdünne ca. 1 cc Ameisensäure mit etwa 5 cc Wasser und trage so lange gelbes Quecksilberoxyd, HgO (30),

ein, bis sich nichts mehr löst. Die abfiltrierte klare Lösung erhitzt man zum Kochen. Allmählich scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd (Zerfall der Ameisensäuremolekel) *metallisches Quecksilber* ab.



- 100 3. Man erhitze eine verdünnte Lösung (wie in 2) von Ameisensäure mit Zusatz von Silbernitrat. Sie färbt sich dunkel von abgeschiedenem metallischem Silber.

Freie Ameisensäure ist, ebenso wie ihr Natriumsalz, das Natriumformiat $\text{H} \cdot \text{COONa}$, ein kräftiges, in der Analyse manchmal benutztes *Reduktionsmittel* für edlere Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber); sie ähnelt darin den Aldehyden.

- 200 **Essigsäure**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und **Acetate** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{M}$.
Acetjon $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Technisch wird die Essigsäure in großen Mengen durch trockene Destillation des Holzes gewonnen (aus dem rohen Holzeßig, 186.)

In der *Heilkunde* dient die *konzentrierte Essigsäure* (*Acidum aceticum*) mit einem Gehalt von wenigstens 96% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ *äußerlich* als Atzmittel; eine verdünnte Lösung von Essigsäure, der *Essig* (*Acetum*), mit 6% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, wird zu kühlenden Waschungen usw. benutzt.

Salze der Essigsäure mit verschiedenen Metallen, *acetate*, finden äußerliche und innerliche Anwendung, jedoch ist in ihnen häufig das Metalljon, nicht das Acetjon das Wirksame.

Versuchsmaterial: *Natriumacetat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$.

- 400 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von Natriumacetat mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht eine ¹¹¹
dunkelrote Färbung von Ferriacetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_3\text{Fe}$.

Eine ähnliche blutrote Färbung tritt mit Eisenchlorid ein, wenn eine Schwefelcyanverbindung vorhanden ist (vgl. Versuch 102). Zur Unterscheidung beider Färbungen schüttelt man die rote Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Ist die Färbung durch Eisenacetat herbeigeführt, so scheidet sich der Äther *farblos* auf der Oberfläche der Mischung wieder ab, ist Eisenrhodanid vorhanden, so geht dies in den Äther über und derselbe färbt sich *dunkelrot*.

Man führe zum Vergleich den Versuch mit Kaliumsulfocyanat, Eisenchlorid und Äther aus.

- 202 2. Man übergieße eine Messerspitze Natriumacetat in einem Reagiertröbchen mit einigen Kubikzentimetern Alkohol, setze vorsichtig tropfenweise unter Umschütteln 5—10

Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärme gelinde. Es findet Esterbildung statt. Nach der Gleichung:



entsteht *Aethylacetat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Äthylacetat, gewöhnlich „Essigäther“ genannt, eine durch ihren charakteristisch erfrischenden Geruch ausgezeichnete, flüchtige Flüssigkeit. Der Essigäther (*Aether aceticus*) wird auch in der Heilkunde äußerlich und *innerlich* als belebendes Mittel verwendet. Über Ester im allgemeinen siehe 182.

Sind in einem nach (202) zu prüfenden Stoffe leicht Sauerstoff abgebende Substanzen vorhanden, so können sich aus dem zugesetzten Alkohol unter Umständen auch andere flüchtige und riechende Körper bilden, deren Geruch aber von dem des Essigäthers doch leicht zu unterscheiden ist. *Chromate* liefern z. B. *Acetaldehyd* (194) von erstickendem Geruche, *Nitrate* geben unter gleichzeitiger Aethylbildung *Salpetrigsäureäthylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, von angenehmem Geruch.

Eine weingeistige Lösung von Salpetrigsäureäthylester findet in der Heilkunde unter dem Namen *Spiritus aetheris nitrosi* zuweilen *innerliche* Verwendung.

h. Karbocyklische (aromatische) Monokarbonsäuren.

Benzoesäure. Phenylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.

203

Die Benzoesäure enthält, im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren, den Rest C_6H_5 des ringförmigen, *karbocyklischen* Benzols C_6H_6 . Sie kommt in der Natur in einigen Harzen vor; sie läßt sich aber auch *synthetisch* gewinnen, z. B. durch Oxydation des Benzaldehyds $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH}$ und des Kohlenwasserstoffs Toluol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$.

In der Heilkunde wird nur die aus *Stambenzoe*harz durch Sublimation dargestellte *natürliche Benzoesäure* (*Acidum benzoicum e resina*) benutzt. Diese Säure enthält noch andere, von der Art der Darstellung herrührende brenzliche „*emphysematische*“ Nebenbestandteile, die zur Wirksamkeit beitragen. Die Benzoesäure wirkt antiseptisch; sie dient *innerlich* als Expektorans, *äußerlich* als Bestandteil von Mundwässern.

Die Benzoesäure ist unverändert sublimierbar.

204

1. Man erhitze einige Kristalle derselben in einem *trockenen* Reagierzylinder allmählich, am besten in einem kleinen Sandhute, einem mit Sand teilweise gefüllten Porzellan-tiegel. Die Säure schmilzt (bei 120°), siedet (bei 250°) und die Dämpfe verdichten sich im kälteren Teile des Röhrchens zu Kristallen.

Die freie Benzoesäure ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich, (bei 20° bedarf ein Gramm derselben etwa 150 cc Wasser zur Lösung, bei 75° nur 15 cc).

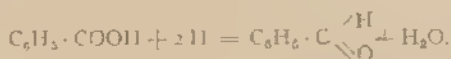
2. Man löse Benzoesäure unter Erhitzen zum Sieden in der eben zur klaren Lösung genügenden Menge Wasser und lasse abkühlen. Die Säure kristallisiert in hübschen Blättchen aus.

Leichtlöslich sind die Alkalisalze derselben, die Benzoate; durch Übersättigen ihrer nicht ganz verdünnten Lösungen mit einer Mineralsäure wird daher die Benzoesäure aus denselben frei gemacht und abgeschieden.

3. Man löse etwas Benzoesäure in ein wenig Natronlauge (oder Ammoniak) auf und versetze die etwas verdünnte klare Lösung mit Salzsäure; es fällt ein kristallinischer Niederschlag von freier Benzoesäure.

Die Benzoesäure läßt sich durch Reduktionsmittel in ihren Aldehyd, den Benzaldehyd, verwandeln.

4. Man übergieße ein Stückchen Natriumamalgam in einem Reagierzylinder mit verdünnter Schwefelsäure und bringe eine kleine Menge Benzoesäure zu dieser Mischung. Es tritt bald der bittermandelartige Geruch des Benzaldehyds auf.



5. Man erhitze Benzoesäure, mit einem Überschuß von Natronkalk gemischt, in einem trockenen Reagierzylinder. Die Säure zersetzt sich und es wird Benzol, C_6H_6 , abgespalten.



Man erkennt das Benzol am Geruch; es läßt sich anzünden und verbrennt mit stark rußender Flamme.

Diese Reaktion mit Natronkalk ist von allgemeiner Bedeutung und daher für die organische Chemie wichtig. Bei den Säuren sowohl der karbozyklischen (aromatischen) Gruppe wie denen der aliphatischen Reihe (Fettreihe) läßt sich in obiger Weise durch trockene Destillation mit Natronkalk allgemein der der betreffenden Säure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff gewinnen.

Natronkalk ist ein inniges Gemenge von Natriumhydroxyd mit Calciumhydroxyd; der Zusatz von Calciumhydroxyd verhindert das Schmelzen des Natriumhydroxyds beim Erhitzen und vermindert dadurch dessen Angriff auf das Gefäßmaterial.

Dikarbonsäuren.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ und Oxalate, $\text{C}_2\text{O}_4\text{M}_2$. 205

Oxalatjon $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$.

Die Oxalsäure kommt in einigen Pflanzen *natürlich* vor (im Sauer-
klee, „Kleesäure“, in der Rhabarberwurzel); *technisch* erhält man sie
durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Kalium-Natrium-
hydroxydgemisch.

Als Heilmittel wird die Oxalsäure *nicht* benutzt; sie hat aber
Bedeutung für die *Toxikologie*. In freiem Zustande in den Organis-
mus eingeführt, wirkt sie ätzend; zugleich aber, ebenso wie ihre
Salze, giftig auf Herz und Zentralnervensystem. Da freie Oxalsäure,
Kleesäure, und das saure Kaliumoxalat $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$, das „Kleesalz“,
technische und hauswirtschaftliche Verwendung finden, so ergeben
sich, schon durch fahrlässige Verwechslung mit anderen Salzen, Ge-
legenheiten zur Vergiftung.

Die Oxalsäure hat weiter Bedeutung für die *Medizin*. Die Oxal-
säure ist, allerdings in geringfügiger Menge, ein normaler Bestandteil
des Urins, und so findet sich, bei der großen Schwerlöslichkeit des
Calciumoxalats (207), dieses Salz öfters kristallinisch in den Harn-
sedimenten. Größere Mengen Oxalsäure bzw. Calciumoxalat treten
im Urin bei einzelnen Krankheiten auf (Oxalurie).

Versuchsmaterial: Ammoniumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$. 206

1. Ein wenig Ammoniumoxalat werde in Wasser gelöst, die
Lösung mit Essigsäure versetzt und ihr Chlorcalcium-
lösung hinzugefügt. Es fällt ein weißer, kristallinischer, in
Wasser und Essigsäure unlöslicher Niederschlag von Cal-
ciumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$.

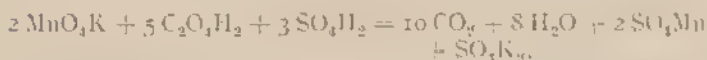


2. Man führe die gleiche Reaktion aus, nur ersetze man das 207
Chlorcalcium durch Gipswasser (Calciumsulfatlösung). Es
entsteht der gleiche Niederschlag, nur, dem geringen Cal-
ciumgehalt des Gipswassers entsprechend, in entsprechend
geringerer Menge.

Der Nachweis der Oxalsäure mit Gipswasser in essigsaurer Lösung
ist *besonders charakteristisch*. Keine andere Säure vermag ein so unlösliches
Kalksalz zu bilden, daß bei dem geringen Calciumgehalt des
Gipswassers eine Ausscheidung eines solchen eintreten könnte.

3. Man löse in einem Becherglase einige Dezigramme kristal- 208
lisierter Oxalsäure oder auch Ammoniumoxalat in etwa
50—100 cc Wasser, setze etwa 20 cc verdünnte Schwefel-

säure hinzu und erhitze. Zur heißen, auf ein weißes Blatt Papier gestellten Flüssigkeit gelte man *tropfenweise* unter Umrühren eine *verdünnte* Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Zuerst verschwindet jeder Tropfen und die Flüssigkeit wird jedesmal farblos, da das entstehende Manganoxysalz selbst fast farblos ist; erst nachdem die ganze Oxalsäure zersetzt ist, bewirkt ein weiterer Tropfen Permanganatlösung eine bleibende Färbung der Flüssigkeit.



Die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat ist von besonderer Bedeutung. Da sie *glat*t und *quantitativ* verläuft, sind auf diesen Vorgang eine Anzahl wichtiger *quantitativer oxydimetrischer Methoden* (siehe später bei *Maßanalyse*) gegründet worden.

200)

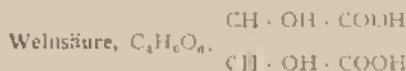
Oxysäuren.

Manche Säuren führen neben der für Säuren charakteristischen Karboxylgruppe COOH noch eine oder mehrere mit dem Kohlenwasserstoffreste verbundene Hydroxylgruppen. Man bezeichnet sie als *Oxysäuren*.

a) Acyklische (aliphatische) Oxysäuren.

Gehört der Kohlenwasserstoffrest der Oxysäuren zu der *aliphatischen*, fetten Reihe, so erhalten sie, neben ihrem Säurecharakter, durch die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundenen *Hydroxylgruppen* zugleich die Eigenschaften eines *Alkohols*; man bezeichnet sie daher auch als *Alkoholsäuren*.

210



Die Weinsäure ist, wie die Formel zeigt, eine *Dioxydiharbousäure*. In der *Heilkunde* spielt die Weinsäure (*Acidum tartaricum*) eine bescheidene Rolle. Als „*Bruchsäure*“ dient sie, wie Citronensäure nsw., als durststillendes und auch die Verdauung etwas förderndes Mittel. Ihr saures Kaliumsalz, der *Weinstein* (*Kalium bitartaricum*, *Tartarus depuratus*) wird ebenfalls *innerlich* angewendet.

Versuchsmaterial: *Natriumtartrat*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$.

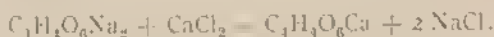
211

1. Man erhitze einige Kristalle des Salzes auf dem Platinblech; die Substanz verkohlt unter Anblähen und Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Zucker.

2. Man versetze eine Lösung des Salzes mit einer konzentrier- 212
ten Lösung von *Kaliumacetat* und säure mit *Essigsäure* gut
an. Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag von
Kaliumbitartrat, $C_4H_4O_6 \cdot KH$.

Umkehrung von Versuch 145.

3. Man versetze eine Lösung des Salzes mit *Chlorcalcium* und 413
etwas *Ammoniak* im Überschuß. Es fällt weißes kristal-
linisches *Calciumtartrat*, welches man abfiltriere.



4. Ein wenig des *Calciumtartrats* wird in einem Reagierzylinder 214
mit sehr wenig *Ammoniak* mit etwas *Wasser* übergossen;
dann setzt man ein *Stückchen festes Silbernitrat* hinzu und
erhitzt *sehr langsam*, hoch über der Flamme. Um die Stelle
herum, wo das *Silbernitrat* liegt, bildet sich ein *schöner*
Spiegel von *reduziertem Silber*.

Weinsäure und Tartrate verhindern die Fällung von *Kupfer-
hydroxyd*, auch von *Eisenhydroxyd* und anderen Körpern durch
Alkalkalien. (Vgl. 80. 97. 257.)

b) Karbocyclische (aromatische) Oxysäuren.

215

Ist in einer Oxysäure die Hydroxylgruppe an einen ali-
phatischen Kohlenwasserstoffrest an einen *cyclischen*, aromatischen,
gebunden, so gewinnt die Säure durch die Hydroxylgruppe nicht
gleichzeitig die Eigenschaften eines Alkohols, sondern die eines
Phenols (siehe hierzu 230). Eine solche Säure bezeichnet man als
eine *Phenolkarbonsäure* oder als *aromatische Oxysäure*.

Salizylsäure, $C_6H_5 \cdot OH \cdot COOH$.

Die *Salizylsäure* ist als *Oxybenzoesäure* der *Benzoesäure* in
manchen Punkten ähnlich.

1. Beim Erhitzen im trockenen Reagierzylinder sublimieren sie 216
wie jene.
2. Die sie ebenfalls in kaltem *Wasser* wenig löslich ist, ihre 217
Alkalisalze sich aber in *Wasser* lösen, so wird sie, gerade
wie *Benzoesäure*, aus den wässrigen Lösungen ihrer Alkali-
salze durch *Säure* abgeschieden. Versuch analog wie (204; 3).
3. Löst man etwas *Salizylsäure* in *Wasser* (oder auch in Alko- 218
hol), so bringt ein Tropfen *Eisenchlorid* in dieser Lösung

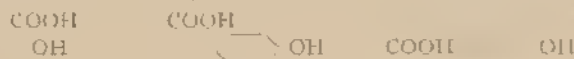
eine schöne violette Färbung hervor. (Reaktion auf das Phenolhydroxyl (240) in der Salizylsäure.)

- 219 4. Versetzt man eine Lösung von ein wenig Salizylsäure in einigen cc Methylalkohol mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht beim Erwärmen der Mischung der angenehme Geruch nach *Salizylsäuremethylester*.



Das ätherische Öl der *Gaultheria procumbens*, einer nordamerikanischen Ericacee, besteht zu etwa 90% aus diesem Salizylsäuremethylester. Vor der durch Kollie gemachten Entdeckung der Synthese der Salizylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure diente das *Gaultheriöl* (auch Wintergreenöl im Handel genannt) als Hauptmaterial zur Darstellung der Salizylsäure.

Die Salizylsäure enthält die Karboxylgruppe und das Phenolhydroxyl an zwei unmittelbar miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen; die beiden charakteristischen Gruppen befinden sich also in „benachbarter“, in „Orthostellung“. Die Salizylsäure ist in neuerer Zeit ein wichtiges Heilmittel geworden; ihre beiden Isomeren, die Meta- und Parasäure, die gleichfalls bekannt sind,



Ortho-oxybenzoesäure Meta-oxybenzoesäure Para-oxybenzoesäure
haben sich dagegen medizinisch indifferent erwiesen.

Die physiologische Wirkung eines organischen Stoffes ist also, wie sich auch in anderen Fällen gezeigt hat, nicht nur durch das Vorhandensein gewisser Atome bzw. Atomgruppen bedingt, sie hängt vielmehr auch von deren Anordnung bzw. gegenseitigen Stellung in der Molekel ab.

Innerlich dient die Salizylsäure (*Acidum salicylicum*) sowie ihr Natriumsalz (*Natrium salicylicum*) gegen rheumatische Leiden, insbesondere den akuten Gelenkrheumatismus.

Zu gleichem Zwecke gebraucht man *Derivate* der Salizylsäure, den *Salizylsäurephenylester* $C_6H_5 \cdot OH \cdot COO \cdot C_6H_5$, das *Salol*; weiter die *Acetylsalizylsäure*, $C_6H_4(O \cdot COCH_3)COOH$, das *Aspirin*. Diesen beiden reihen sich noch eine größere Zahl anderer Verbindungen der Salizylsäure mit den verschiedensten Stoffen an, die gleichfalls als innere Mittel gegen Gelenkrheumatismus, Neuralgien usw. empfohlen werden.

Die freie Salizylsäure wirkt stark antiseptisch; man wendet sie daher auch äußerlich an gegen Hautleiden und zur Darstellung von Verbandmaterial. Ebenfalls äußerlich, zu Einreibungen gegen rheumatische Affektionen, benutzt man *Ester der Salizylsäure*, z. B. den Methylloxymethylsalizylsäureester, das *Mesotan*, und den Bornylsalizylsäureester, das *Salit*.

Als antibakterieller und gärungswidriger Stoff dient die freie Salizylsäure weiter zur Konservierung von Nahrungsmitteln.

Säuren aus verschiedenen Gruppen.

Cyanwasserstoff, HCN , (HCy) und Cyanide MCN , (MCy).
Cyanjon CN^- .

220

Das einwertige Radikal Cyan $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ ist in mancher Beziehung analytisch den Halogenen sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren ist jedoch der Cyanwasserstoff HCN nur eine *sehr schwache Säure*; die Verbindungen desselben, die Cyanide, werden daher, wenigstens die wasserlöslichen, durch jede Säure, sogar teilweise durch die Kohlensäure der Luft, zersetzt und es wird Cyanwasserstoff aus ihnen abgeschieden. *Große Giftigkeit sämtlicher Cyanide.*

In der Heilkunde verwendet man den freien *Cyanwasserstoff*, die „Blausäure“, HCN , als *innerliches Mittel* in Form eines wässrige-weingeistigen Destillates von bitteren Mandeln, des *Bittermandelwassers* (*Aqua amygdalarum amararum*, mit 0,1% HCN). Neben Cyanwasserstoff enthält das Bittermandelwasser noch „Bittermandelöl“, Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COH}$, zum Teil mit einander verbunden zu Benzaldehydcyanhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$.

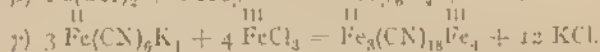
Versuchsmaterial: *Kaliumcyanid* (Cyankalium), KCN .

1. Ein wenig Cyankalium werde in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von AgCN ; derselbe ist löslich in Ammoniak, in Cyankaliumlösung und in konzentrierter Salpetersäure. 221



2. Fügt man zu einer Lösung, die nur *sehr wenig* eines Cyanids enthält, einige Tropfen Ferrosulfatlösung, dann einige Tropfen Natronlauge, so entsteht zunächst ein Niederschlag von 222

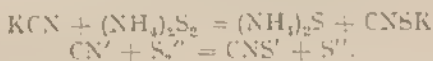
Ferrohydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Erwärmt man dann gelinde kurze Zeit, so bildet sich aus dem Cyan des Cyanids und dem Ferrohydroxyd die komplexe Gruppe *Ferrocyan*, vgl. 101. Setzt man der Mischung jetzt einen Tropfen *Eisenchloridlösung* hinzu und soviel Salzsäure, daß das überschüssige Ferrohydroxyd aufgelöst und die breiige Mischung klar wird, so bleibt ein *blauer* Niederschlag von *Berlinerblau* zurück.



Berlinerblau

Sehr scharfe, für Cyan charakteristische Reaktion.

- 223 3. Man übergieße ein *kleines Körnchen Kaliumcyanid* in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen *gelben Ammonsulfids* und dampfe *auf dem Wasserbade* zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit einigen Tropfen Wasser auf, setzt zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Ammonsulfids einen Tropfen Salzsäure hinzu und *einen Tropfen einer verdünnten Ferriochloridlösung*. Es entsteht eine *blutrote Färbung* von Eisenrhodanid (102). Der Übergang des CN' in das Jon CNS' erfolgt nach dem Schema



Nachweis des Stickstoffs in organischen N-haltigen Körpern.

- 224 Man kann die Reaktion auch benutzen, um in kohlenstoffhaltigen Körpern Stickstoff überhaupt, der ursprünglich nicht in Form von Cyan vorhanden ist, nachzuweisen.

Man erhitze eine kleine Menge der Substanz, die man auf Stickstoffgehalt prüfen will, etwa *Harnsäure* (siehe 225), mit einem *kleinen Stückchen Natriummetall* in einem trockenen Reagierröhrchen über der Flamme, nachdem man die Mischung mit etwas trockener Soda *überschichtet* hat. Es erfolgt eine kleine Verpuffung und der Stickstoff der organischen Substanz ist in Cyan *angewandelt*.

Man zieht dann die ganze Masse mit Wasser aus, setzt zur Lösung einige Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt zur Bildung von *Ferrocyan* und verfährt überhaupt so wie in 222 angegeben. Hat man so Cyan nachgewiesen, so ist dadurch mittelbar dargetan, daß die ursprünglich angewandte Substanz Stickstoff enthalten hat.

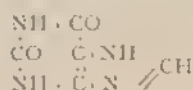
- 225 $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$ Harnsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$, $\text{CO} \cdot \text{Trioxypurin}$

Die Harnsäure ist in freiem Zustande in Wasser sehr wenig löslich; bei gewöhnlicher Temperatur bedarf ein Gramm derselben etwa 80 Liter Wasser zur Lösung. Man kann die Harnsäure daher aus den Lösungen ihrer Salze, auch aus dem Harn, durch Zusatz von Salzsäure und Auskristallisierenlassen fast vollständig gewinnen.

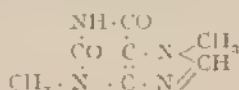
- 226 Man übergieße einige Körnchen Harnsäure in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdampfe auf

dem *Wasserbade* zur *Trockne*. Den gewöhnlich gelb bis rötlich gefärbten Rückstand klopfe man mit einer Spur Ammoniak; es entsteht eine schöne *purpurrote* Farbe. Setzt man dann Ätznauge hinzu, so geht die rote Farbe in *violett* über.

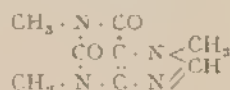
Diese Reaktion beruht auf der Bildung von *Murexid*, dem Ammoniumsalz der Purpursäure. — Die Murexidreaktion ist eine Reaktion auf den der Harnsäure zugrunde liegenden *Purinkern* C_5N_4 . Das *Purin* selbst, $C_5N_4H_4$, ist eine starke Base. — Die Reaktion tritt daher gleichfalls ein bei Derivaten der Harnsäure, d. h. bei anderen Körpern, die diesen *Kern* *gleichfalls* enthalten. Solche Körper sind z. B. das in der Leber und in Harn und Blut vorkommende *Xanthin*, das in den Kakaobohnen enthaltene *Theobromin* und das in Kaffee und Tee sich findende *Kaffein* oder *Thein*.



Xanthin
Dioxy-purin



Theobromin
Dioctyl-xanthin



Kaffein (Thein,
Triethyl-xanthin)

Galusgerbsäure, Tannin, $C_{11}H_{10}O_9$.

227

Das *Tannin* (*Acidum tannicum*) aus den Eichengallen, eine chemisch nicht ganz einheitliche Substanz, dient in der Heilkunde besonders *außerlich*, als adstringierendes Mittel, da sie wie alle Glieder der Gerbsäuregruppe mit dem Eiweiß der Schleimhäute, Wundflächen usw. unlösliche Verbindungen bildet.

Ebenso beruht in der *Technik* die Lederdarstellung mittels pflanzlicher Gerbstoffe auf der Bildung fester, unveränderlicher Verbindungen der Gerbsäure mit dem stickstoffhaltigen, eiweißähnlichen Knochen- und Bindegewebekeim, dem *Glutin* (Gelatine). Versuch 229.

1. Man löse eine Spur Tannin in Wasser und versetze mit 228
Eisenchlorid; es entsteht eine *schwarzblaue* Färbung von *Ferritannat* (Tinte).
2. Man erhitze ein *kleines* Stückchen weiße Gelatine mit ziem- 229
lich viel Wasser bis zur klaren Lösung. Zur abgekühlten Flüssigkeit setze man eine verdünnte Lösung von Tannin in Wasser. Es entsteht ein großflocciger Niederschlag von *Leinitannat*, gerbsaurem Leim.

Außer der Galusgerbsäure sind noch eine Reihe anderer Gerbsäuren bekannt, welche zum Teil abweichende Reaktionen zeigen. So fällen manche die Eisensalze nicht schwarzblau, sondern *grün*. Die chemischen Verhältnisse dieser Körper, insonderheit ihre gegenseitigen Beziehungen, sind noch wenig erforscht.

Halogenderivate von Fettkohlenwasserstoffen bzw. ihren Abkömmlingen.

Jodoform, Trijodmethan CHI_3 .

Das Jodoform dient in der Heilkunde äußerlich zur Wundbehandlung als die Granulation anregendes und antiseptisches Mittel. Es spaltet in den Wunden langsam freies Jod ab, stellt also einen Vorrat von gebundenem Jod dar. Das freigewordene Jod wirkt desinfizierend.

- 230 Einige Tropfen Alkohol werden mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt. Hierzu gibt man etwas *starke Jod-Jodkaliumlösung* und dann soviel Natronlauge, daß die Mischung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Erwärmt man dann *gütig*, so scheidet sich ein schwerer *gelber Niederschlag, Jodoform, CHI_3* , ab.

Bei kleinen Mengen kann derselbe durch seine Kristallform, sechseckige Tafeln oder sechsstrahlige Skelette, unter dem Mikroskop als Jodoform erkannt werden.

In der Weise, wie in 230 angegeben, wird auch im großen das Jodoform gewonnen. In neuerer Zeit zieht man allerdings vor, es durch Elektrolyse einer alkoholhaltigen Kaliumjodidlösung herzustellen. Das so gewonnene Jodoform ist sehr rein, dabei von viel schwächerem Geruch als das auf gewöhnlichem chemischem Wege erhaltene.

Der Vorgang 230 kann auch umgekehrt als Reaktion auf *AA-Jod* benutzt werden; andere Körper, wie Aceton u. dgl., geben dieselbe jedoch ebenfalls.

Chloroform, Trichlormethan CHCl_3 .

Das Chloroform wird analog dargestellt wie das Jodoform; durch Einwirkung von Chlor in *alkoholischer Lösung* (in der chemischen Technik verwendet man *Chlorkalk*, siehe S. 113) auf verdünnten Alkohol oder auf Aceton.

Das Chloroform, eine farblose, flüchtige, süßlich riechende und schmeckende Flüssigkeit vom Siedepunkt $60-62^\circ$, der Dichte 1,485 bis 1,489, wird in der Heilkunde in größtem Umfange zu *Narkosen* benutzt, weiter auch *äußerlich* in Mischungen mit anderen Substanzen als schmerzstillendes Mittel.

In wässriger Lösung (Chloroformwasser), dient es als Konservierungsmittel für Präparate usw.

- 231 1. Man schütte einige cc Chloroform mit 20 cc Wasser kräftig durch und filtriere durch ein genaues Filter. Ist das Chloroform rein und nicht zersetzt (siehe unten), so reagiert das Filtrat neutral, es gibt mit *Silbernitrat* keine Trübung von AgCl .
- 232 2. Man bringe einige Gramme granuliertes Zinkmetall mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zusammen und setze 1-2

Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu. Zu dieser wasserstoffentwickelnden Mischung gebe man einige cc Chloroform. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, filtriere man durch ein genäßtes Filter; das Filtrat gibt jetzt mit Silbernitrat starke Fällung von AgCl .

Die Reaktionen 231 und 232 liefern einen guten Beleg dafür, daß unsere analytischen Reaktionen *nicht* Reaktionen auf das Element überhaupt, sondern auf das Element im *Janenzustand* sind (vgl. 55, 56). Erst nachdem durch den naszierenden Wasserstoff das im CHCl_3 in *organischer Bindung* vorhandene Chlor in *Chloriden* (HCl) übergeführt ist, tritt die Silberreaktion ein.

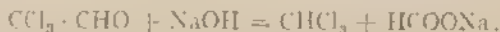
Bei unvorsichtiger Aufbewahrung bildet sich im Chloroform freies Chlor, Salzsäure und Phosgen, Chlorkohlenoxyd, COCl_2 . Hierdurch wird das Präparat unbrauchbar zu medizinischer Verwendung. Ein kleiner Zusatz von Alkohol (1%) macht das Chloroform lange haltbar; der Alkohol bindet die Produkte der Zersetzung, indem er sie in unschädliche Chloräthylkörper überführt.

Chloralhydrat $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$.

Das Chloralhydrat, durch Einwirkung von freiem Chlor auf absoluten Alkohol erhältlich, bildet farblose, in fast allen Lösungsmitteln leichtlösliche, stechend riechende Kristalle; chemisch ist es das Hydrat des Trichloraldehyds $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$, des Chlorals.

Der Heilkunde dient das Chloralhydrat *innerlich* als geschätztes Schlafmittel. Der Zahnheilkunde benützt es *äußerlich* als schmerzberaubende Lauge bei kariösen Zähnen.

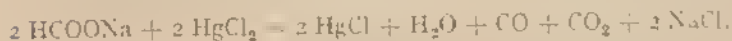
1. Man erwärme vorsichtig etwa 3 g Chloralhydrat mit 2–3 cc ²³³ konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagierzylinder. Infolge der wasseranziehenden Kraft der Schwefelsäure bildet sich wasserfreies Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, das als trübe Schicht mit der schweren Schwefelsäure schwimmt.
2. Man erwärme gelinde einige Gramm Chloralhydrat mit ²³⁴ Natronlauge. Die Flüssigkeit trübt sich vom abgeschiedenen *Chloroform*, CCl_3H , das sich, leicht am Geruch kenntlich, allmählich als untere Schicht abscheidet.



In der wässrigen oberen Schicht findet sich *Natriumformiat*, Ameisensaures Natrium, HCOONa , gelöst.

3. Neutralisiert man die wässrige Schicht nach einigem Ver- ²³⁵ dünnen und Abfiltrieren durch ein genäßtes Filter vorsichtig mit Salpetersäure, so gibt diese Flüssigkeit die charakteristischen *Reduktionsercheinungen der Ameisensäure* (vgl. 108, 199).

- a) Ein Teil derselben mit Silbernitratlösung versetzt und erwärmt, sondert sofort schwarzes metallisches Silber ab.
 b) In einem anderen Teil erhält man auf Zusatz von Mercurichloridlösung beim Erhitzen eine Abscheidung von weißem Merkurchlorid.



Phenole.

- 236 Tritt in einen *karbocyclischen* (aromatischen) *Kohlenwasserstoff* z. B. Benzol, eine *Hydroxylgruppe* oder deren mehrere ein, so entsteht nicht ein Alkohol, sondern ein *Phenol*.

Die Phenole entsprechen eigentlich den *tertiären Alkoholen* der aliphatischen Reihe (188), da sie die Gruppe $\text{C} \cdot \text{OH}$ enthalten. Aber durch die *negative* Natur des Benzolrestes, der Phenylgruppe C_6H_5 , ändert sich der Charakter dieser Hydroxylverbindungen gegenüber den aliphatischen *Alkoholen* und nähert sich mehr dem der *Säuren* (Versuch 238). Daher der besondere Gruppenname „*Phenole*“.

Die Phenole werden, analog wie die *Alkohole*, je nach der Zahl der mit dem Benzolkern unmittelbar verbundenen Hydroxyle als *ein-, zwei-, dreinertige* usw. *Phenole* bezeichnet.

- 237 **Benzophenol, Phenol, (Karbolsäure) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.**

In der *Heilkunde* wird das Benzophenol seines schwachen Säurecharakters wegen als *Karbolsäure* (*acidum carbolicum*) bezeichnet. Die Karbolsäure dient *äußerlich*, in wässriger Lösung, als starkes *Antiseptikum*, wenn sie auch neuerdings durch andere, weniger giftige Mittel zum Teil verdrängt ist. Bei Hautkrankheiten wird sie *äußerlich* als Antiparasitikum benutzt.

Das in Versuch 211 dargestellte *Tribromphenol* findet unter dem Namen *Bromol* (*Bromolum*) als Antiseptikum bei der Wundbehandlung beschränkte Anwendung.

- 238 1. Man übergieße ein wenig Phenol mit Natronlauge; das selbe löst sich klar auf und die Lösung enthält die *salzartige* Verbindung Phenolnatrium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$.

Setzt man Säure zu dieser Lösung, so wird die Verbindung zerlegt und das Phenol schiedet sich milchig ab; auch schon durch Einleiten von CO_2 wird dem Phenolnatrium das Natrium entzogen.

- 239 2. Man löse Phenol durch Schütteln mit Wasser und filtriere durch ein geößtes Filter vom Ungelösten ab.

Diese wässrige Lösung von Phenol versetze man in einzelnen Teilen:

- a) mit einigen Tropfen Ferrichlorid. Es entsteht eine *blau-violette* Färbung, welche nach Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Charakteristische Reaktion nicht gerade für Karbolsäure, sondern *allgemein* für die Gruppe der *Phenole* und *Phenolsäuren* (vgl. Versuch 218).

- b) mit Bromwasser. Es findet *Substitution* von 3 H-Atomen durch 3 Bromatome statt und es fällt ein weißer flockiger Niederschlag von *Tribromphenol*, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ (vgl. 237), der als *praktisch unlöslich* in Wasser angesehen werden kann.

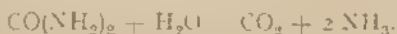


Auf die letztere Reaktion gründet sich eine quantitative Methode zur Bestimmung des Phenolgehaltes officineller Präparate (Karbolsäure, Verbandstoffe usw.). Man versetzt eine Bromlösung von *genau bekanntem Gehalt* an Brom mit der zu prüfenden Phenollösung so lange, bis alles Brom in Form von Tribromphenol niedergeschlagen ist. Aus der Menge Phenollösung, die hierzu verbraucht werden mußte, berechnet sich dann ihr Gehalt an Phenol.

Substanzen mit Beziehungen zum Ammoniak.



Der Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt er in Kohlendioxyd und Ammoniak.



1. Man übergieße etwas Harnstoff mit klarem Barytwasser und koche; nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem *Baryumkarbonat*, und Ammoniak ist durch den Geruch wahrnehmbar.

Die gleiche Spaltung in Kohlensäure und Ammoniak erleidet der Harnstoff des Urins, wenn der letztere einige Zeit an der Luft steht. Die Ursache dieser Zersetzung, die man als „*alkalische Harn gärung*“ bezeichnet, sind verschiedene Spaltpilze, besonders *Micrococcus ureae* Cohn. In dem Maße, wie Ammoniak und Kohlendioxyd sich bilden, ändert sich die Reaktion des Harns in eine alkalische um. Dadurch schlugen sich Sedimente nieder, die nur in alkalischen bzw. ammoniakalischen Flüssigkeiten entstehen können, z. B. Ammoniummagnesiumphosphat, sog. *Tripelphosphat* (vgl. Versuch 142. 166).

Bei dem immerhin langsamen Verlauf der alkalischen Gärung finden sich diese Niederschläge oft in sehr schön ausgebildeten mikroskopischen Kristallen vor.

- 243 Durch die zwei Amidreste, die sich in seiner Molekel vorfinden, besitzt der Harnstoff einen gewissen basischen Charakter und vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen. Von diesen Verbindungen sind zwei, das Salz der Salpetersäure und der Oxalsäure, wegen ihrer Schwerlöslichkeit wichtig (s. auch S. 152).

2. Man versetze eine etwas konzentrierte Harnstofflösung zu einem Teil mit Salpetersäure, zu einem anderen Teile mit Oxalsäure und beobachte die kristallinischen Niederschläge.

- 244 3. Man versetze eine Lösung von Harnstoff mit einigen Tropfen einer Quecksilberoxydnitratlösung. Es fällt eine Verbindung von Harnstoff mit basischem Merkurinitrat als weißer Niederschlag:



Auf dieser Reaktion beruht eine von Liebig angegebene *quantitative Bestimmung des Harnstoffs*.

- 245 Harnstoff zersetzt sich mit salpetriger Säure zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser.

4. Man versetze etwa 1 g Harnstoff, in 50 cc Wasser gelöst, mit einigen Gramm *Kaliumnitrit*, säure mit etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure an und beobachte das besonders bei gelindem Erwärmen eintretende Entweichen des Gases.



- 246 Beim Schmelzen verwandelt sich der Harnstoff unter Abgabe von Ammoniak in Biuret (Allophansäureamid):



und beim weiteren Schmelzen in Cyansäure $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_4$.

5. Man bringt eine Portion trockenen Harnstoffs in einen trockenen Reagenzylinder und erhitzt *gelinde*, bis die ganze Menge geschmolzen ist und sich *Ammoniak* durch den Geruch *deutlich wahrnehmen* läßt. Dann unterbricht man das Schmelzen (damit das gebildete Biuret nicht in Cyansäure übergeht), laugt die Schmelze kalt mit wenig Wasser aus und filtriert.

Dem Filtrat setzt man etwas Natronlauge hinzu und tropfenweise *verdünnte* Kupfervitriollösung. Die Lösung färbt sich beim allmählichen Zusatz des Kupfersalzes zu erst *rosa*, dann *rot*, dann *violett*. Reaktion auf *Biuret*.

Diese Rot- oder Violettfärbung alkalischer Lösungen mit Kupfersulfat (allgemein als „*Biuretreaktion*“ bezeichnet) tritt übrigens bei zahlreichen Körpern ein. Insbesondere bei natürlichen Eiweißkörpern, aber auch bei vielen Abbauprodukten des Eiweißes, sowohl bei natürlichen, bei Leimsubstanzen usw., wie auch bei künstlichen.

Der Harnstoff ist ein wichtiges Produkt des Stoffwechsels und seine quantitative Bestimmung ist daher eine häufig zu erledigende Aufgabe des klinischen Laboratoriums.

Er selbst dient *nicht* als *Arzneimittel*, wohl aber ein zu ihm chemisch in Beziehung stehender Körper. Aus der Vereinigung von Harnstoff $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ mit der zweibasischen *Malonsäure* $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ erhält man unter Wasserantritt den *Malonylharnstoff* $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$. Durch zweifache Äthylierung des Malonylharnstoffs bildet sich der *Diäthylmalonylharnstoff*, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5$, der unter dem Namen *Veronal* als bewährtes Schlafmittel benutzt wird.

Anilin, Phenylamin, Amidobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

247

Das ölige, stark lichtbrechende, bei 184° siedende, in Wasser nur wenig lösliche Anilin ist eine *einsäurige*, allerdings *schwache Base*, ein *primäres Amin* (siehe unten).

1. Man mische einige cc Anilin mit 20 cc Wasser und setze Salzsäure hinzu. Das Anilin löst sich auf, indem sich sein

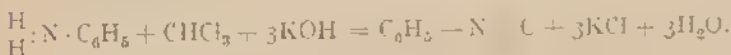
Salz, das leichtlösliche Anilinchlorhydrat, $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N}^+ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$ bildet.

Zusatz von Natronlauge zu dieser Lösung scheidet wieder freies Anilin ab.

2. Man löse einige Tropfen Anilin in etwas Salzsäure und verdünne stark mit Wasser. In diese Lösung *filtriere man hinein* eine Lösung von Chlorkalk (Anschütteln von etwas Chlorkalk mit Wasser zu einer Milch): es entsteht eine für Anilin charakteristische *purpurviolette* Färbung.
3. Erhitzt man wenige Tropfen Anilin mit verdünnter Schwefelsäure und läßt zu der heißen Flüssigkeit Kaliumdichromatlösung hinzutropfen, so entsteht eine grüne, *blau*, bis schwarze Färbung. (Anilinschwarz.)

Gleichfalls für Anilin charakteristisch.

- 250 4. Ein bis zwei Tropfen Anilin vermische man mit etwa 5 cc alkoholischer *Kalilauge* (etwa 1 g Kalihydrat wird in 5 cc Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst) und mit 3—5 Tropfen *Chloroform*, CHCl_3 . Beim vorsichtigen Erwärmen läßt das Gemisch *sehr widerlich riechendes* Phenylkarbylammin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$, entweichen.



Die Reaktion ist nicht gerade für Anilin charakteristisch. Vielmehr tritt obiger, von A. W. Hofmann entdeckter, allgemein als „*Isouitril*“ oder „*Karbylaminreaktion*“ bezeichneter Vorgang gleichmäßig bei allen *primären* Aminen, der *jetten wie der aromatischen* Reihe ein, d. h. bei allen Körpern, die sich vom Ammoniak durch Ersatz eines einzigen Wasserstoffatoms durch einen *Alkylrest* ableiten. Die Isouitrilreaktion ist also eine Reaktion auf *primäre Amine*.

Sind hingegen im Ammoniak zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkylreste vertreten, z. B. im Dimethylamin, $\text{H} \cdot \text{N} : (\text{CH}_3)_2$, oder Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, d. h. liegt ein *sekundäres* oder *tertiäres* Amin vor, so versagt die Reaktion.

- 251 Das *Anilin* als solches wird in der Heilkunde nicht verwendet, es besitzt zwar in bemerkenswertem Grade die Eigenschaft, die Körpertemperatur herabzusetzen, aber es entfaltet zugleich giftige Nebenwirkungen. Trotzdem bildet das Anilin chemisch gewissermaßen die *Muttersubstanz* für eine Anzahl medicinisch verwertbarer Substanzen.

Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein Ersatz des *Wasserstoffs* der im Anilin enthaltenen *Amidgruppe* durch *andere Gruppen* die *Giftigkeit* des Anilins *abschwächt*, ohne daß seine temperaturherabsetzende Kraft sich wesentlich änderte.

Die Einführung des in der Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ enthaltenen *Acetylrestes*, CH_3CO , beispielsweise in die Molekel des Anilins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, führt zum *Acetanilid*, (*Acetanilidum*) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}^{\text{H}}(\text{COCH}_3)$, das unter dem Namen *Antifebrin* als Fiebermittel usw. benutzt wird.

Ersetzt man weiter noch das *zweite Wasserstoffatom* der Amidgruppe im Antifebrin z. B. durch eine *Methylgruppe*, so hat man das *Acetmethylanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{CH}_3}(\text{COCH}_3)$, das als Arzneimittel den Namen *Exalgin* führt.

Substituiert man im Acetanilid, dem Antifebrin, ein *Wasserstoffatom* des *Benzolkerns* durch die *Oxyäthylgruppe* $-\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, so erhält man das *Oxyäthylacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}^{\text{H}}(\text{COCH}_3)$, welches unter dem Namen *Phenacetin* als vorzügliches Mittel bei Fieberkrankheiten, Influenza, Neuralgien usw. häufig in Anwendung ist.

An Stelle des in den als Beispiel herangezogenen Substanzen enthaltenen Acetylrestes sind natürlich *alle möglichen Säurereste* in die Molekel des Anilins einführbar; ebenso an Stelle des Methyls bzw. des Oxyäthyls *jedes andere Alkyl bzw. Oxyalkyl*. So bietet sich die Möglichkeit, zu einer großen Anzahl therapeutisch verwertbarer Substanzen zu gelangen und von dieser Möglichkeit ist reichlich Gebrauch gemacht worden. Auf die Anführung der einzelnen Präparate soll verzichtet werden; der gegebene Hinweis auf das ihnen zugrunde liegende Prinzip muß hier genügen.

Alkaloide.

Unter dem Namen „*Alkaloide*“ oder „*Pflanzenalkaloide*“ begreift man eine Gruppe von *stickstoffhaltigen* Körpern *basischen*, also *alkalisch* Charakters. Es sind die wirksamen Substanzen von zahlreichem Pflanzenstoffen, die seit langem als wichtige Heilmittel und Gifte in der Medizin bekannt waren. Chemisch angesehen stellen die Alkaloide häufig tertiäre Amine dar, manche sind sekundäre Amine (vgl. 250), manche auch Ammoniumbasen.

Der qualitative Nachweis der einzelnen Alkaloide bzw. die Unterscheidung zwischen ihnen ist *nicht immer leicht* und erfordert, ganz besonders zur Verwendung in *gerichtlichen Fällen*, *große Übung*.

Er gründet sich hauptsächlich auf Farbenreaktionen, die man meist durch oxydierende bzw. reduzierende Mittel hervorruft. Einige derartige, für mehrere wichtige Alkaloide charakteristisch, dabei *leicht* und *sicher* ausführbare Reaktionen folgen nachstehend, lediglich als Beispiele solcher Farbenreaktionen.

Chinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Wichtigster Bestandteil der verschiedenen Arten von *Chinarinde*, in denen es im Gemisch mit einer Anzahl von „*Nebenalkaloiden*“ vorkommt.

1. Salzsaurer Chinin löst sich in Wasser, allenfalls unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, *farblos* auf. Setzt man diese Lösung *Schwefelsäure* hinzu, so zeigt die Flüssigkeit eine blaue Fluoreszenz. 252
2. Man löse ein wenig Chininhydrochlorid in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und versetze die Lösung mit starkem Chlorwasser. Tröpfelt man dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine schön grüne Färbung. 253

Man kann diese Reaktion vorteilhaft auch folgendermaßen anstellen.

Einige Centigramm Chininsalz mischt man in einem trockenen Reagierzylinder mit der gleichen Menge (nicht mehr) festem *Kaliumchlorat*, ClO_3K , leicht und gibt zunächst 100 Wasser, dann

tropfenweise unter *Kühlung*, durch Einstellen des Zylinders in kaltes Wasser, 1 cc konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die so entstandene gelbe Lösung gießt man nach kurzem Stehen *tropfenweise* in einen Zylinder, der etwa 20 cc 10prozentiges Ammon enthält; am Boden des Zylinders beobachtet man die grüne Färbung.

Die bei dieser Reaktion entstehende grüne Substanz nennt man *Thalleiochin*; ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Strychnin. $C_{31}H_{22}N_2O_2$.

In den Samen von *Strychnos nux vomica* (den „Brechnüssen“) und in den Samen von *Strychnos Ignatii* (den „Ignatiusböhen“) zusammen mit *Brucin* (siehe im folgenden) vorkommend.

- 254 Man löse ein Körnchen Strychnin in einem cc konzentrierter Schwefelsäure, gieße die entstandene farblose Flüssigkeit in ein flaches Porzellanschälchen und strene einige ganz kleine Kriställchen *Kaliumbichromat* ein: von jedem Kriställchen ziehen sich *violette*, später rot werdende und dann verblassende Farbstreifen durch die Säure.

Brucin. $C_{21}H_{29}(OCH_3)_3N_2O_2$.

- 255 Man löse einige Körnchen Brucin in 1 cc Wasser unter Zusatz von etwa 5 Tropfen Salpetersäure. Die entstandene rote Lösung wird erwärmt und, nachdem sie gelb geworden, mit etwa 10 cc Wasser verdünnt.

In dieser gelben Lösung rufen *Reduktionsmittel* sehr schöne rote bis *violette* Färbungen hervor. Als Reduktionsmittel können benutzt werden einige Tropfen Stannochloridlösung, $SnCl_2$, oder einige Körnchen Natriumthiosulfat, oder auch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium.

- 256 **Codein** (Methymorphin) $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)OH$.

Neben dem wichtigen Morphin und zahlreichen „Nebenalkaloiden“, z. B. Narkotin, Papaverin, Landanin, Narcein, Thebain usw., im *Opium* vorkommend.

Einige Körnchen Codein werden in einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die farblose oder höchstens schwach grünliche Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt und zu der heißen Lösung 1–2 Tropfen einer *sehr verdünnten* Ferrichloridlösung, $FeCl_3$, hinzugesetzt. Es entsteht sogleich oder allmählich, bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade, eine grünliche, violette, zuletzt *schön blaue* Färbung.

Zuckerarten.

Von den in der Natur vorkommenden verbreitetsten Zuckerarten werden eine Anzahl, die der allgemeinen Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechen, als „Hexosen“ bezeichnet. Chemisch sind diese Körper mehrwertige Alkohole, die aber in ihrer Molekel neben den alkoholischen Hydroxylgruppen entweder noch eine Aldehydgruppe $-C(=O)H$ oder eine Ketongruppe $-C(=O)-$ enthalten.

Eine solche Hexose ist also ein Aldehydalkohol $CH(OH) \cdot C(=O)H$
oder ein Ketonalkohol $-C(=O)-CH_2OH$.

Erscheinen zwei Molekeln einer Hexose unter Wasseraustritt zu einem neuen Körper vereinigt,



so nennt man einen solchen Körper, der also gewissermaßen ein ätherartiges Anhydrid der Hexose darstellt, ein „Disaccharid“ oder auch eine „Biose“.

In analoger Weise bilden sich Triosen, Trisaccharide bzw. überhaupt „Polysaccharide“.

Von den überaus zahlreichen Zuckerkörpern sollen als wichtigster Repräsentant der Gruppe der Hexosen der Traubenzucker, als der der Disaccharide der Rohrzucker hier behandelt werden.

Glukose (Traubenzucker, Dextrose, Harnzucker),



Der Traubenzucker ist ein Aldehydalkohol; er läßt sich daher leicht oxydieren, wobei er in eine Reihe einfacherer Körper, zumeist Säuren, wie Ameisensäure, Oxalsäure, Tartronsäure usw. zerfällt. Benutzt man als Oxydationsmittel Metallsalze, so bildet sich bei der Oxydation des Zuckers ein niederes Oxyd des Metalls oder das Metall selbst. Diese gelangen dann zur Ausscheidung und Wahrnehmung. Hierauf beruhen einige wichtige Reaktionen des Traubenzuckers oder Harnzuckers.

1. Man füge zu einer verdünnten Traubenzuckerlösung Fehling'sche Lösung hinzu und erwärme gelinde. Es scheidet sich Kupferoxydul, Cu_2O , ab. Je nach den Konzentrationsverhältnissen und den zufälligen Versuchsbedingungen erhält man einen hochgelben bis roten Niederschlag.

Fehling'sche Lösung ist eine Lösung von Kupfervitriol in Wasser, der man etwa die vierfache Menge vom Kupfervitriol an Seignettesalz (Natriumkaliumtartrat) und dann einen Überschuß von Natronlauge zugesetzt hat. Die Fehling'sche Flüssigkeit muß eine dunkelblaue klare Lösung darstellen, welche für sich erhitzt sich nicht ändern, insbesondere kein Kupferoxydul abscheiden darf. Tut sie dies, was bei älterer Lösung zuweilen vorkommt, so ist dieselbe zu verwerfen und durch frischbereitete zu ersetzen.

Arbeitet man bei dieser Reaktion mit *gewogenen* oder *gemessenen* Mengen der Zucker- bzw. Fehlingschen Lösung, so läßt sich aus der Menge des reduzierten *Kupferoxyduls* die Menge des vorhanden gewesenen *Traubenzuckers* quantitativ bestimmen.

Zur Reaktion 257 ist noch zu bemerken, daß auch andere Körper die Fehling'sche Lösung reduzieren, z. B. Chloroform, Formaldehyd (192). Harn der, wie öfters geschieht, mit einer dieser Flüssigkeiten konserviert ist, läßt sich mit Fehling's Lösung nicht auf *Harnzucker* prüfen.

- 258 2. Man löse ein wenig *Wismutsubnitrat* in *Natronlange* unter Zusatz von *Seignettesalz*, bis eine klare oder fast klare alkalische Flüssigkeit entstanden ist. Von dieser, gewöhnlich als „*Nylanders Reagens*“ bezeichneten Flüssigkeit setze man etwas zu einer verdünnten *Traubenzuckerlösung* und erhitze allmählich bis zum Kochen. Das bei der Oxydation des *Traubenzuckers* reduzierte metallische *Wismut* färbt die ganze Flüssigkeit schwarz.
- 259 Der *Traubenzucker* zeigt auch die Eigenschaft anderer Aldehyde, beim Erhitzen mit alkalischen Flüssigkeiten sich zu färben („*Aldehydharz*“ zu bilden).
3. Man versetze eine verdünnte *Traubenzuckerlösung* in einem Reagierzylinder mit *Natronlange* und erhitze den oberen Teil der Lösung bis zum Sieden. Der erhitzte Teil färbt sich *dunkelgelb* bis *braun* (*Moore'sche Probe*).

Rohrzucker, Rübenzucker, Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der *Rohrzucker* ist, wie seine Formel zeigt, ein Disaccharid; für sich allein reduziert er keine Metalle und färbt sich mit kochendem Alkali nicht braun.

Die Disaccharide zerfallen jedoch allgemein durch Einwirkung von Fermenten, Salzen, verdünnten Säuren usw. unter Aufnahme von Wasser in zwei Molekeln *Hexose*:



Diesen Vorgang bezeichnet man als *hydrolytische Spaltung* oder kurz als „*Hydrolyse*“ des Disaccharids. Mit der früher behandelten „*Hydratlyse der Salze*“ (120) hat er nur das gemein, daß in beiden Fällen das Wasser an der Reaktion teilnimmt bzw. mit seinen Elementen in die neugebildeten Körper eintritt.

Die entsprechende Umwandlung läßt sich speziell beim *Rohrzucker* leicht durch Erhitzen seiner Lösung mit verdünnten Säuren erzielen; er zerfällt dabei in je eine Molekel *Glukose* und *Fruktose*. (auch *Dextrose* bez. *Lävulose* genannt).

Im Falle des *Rohrzuckers* bezeichnet man diese *Hydrolyse* meist als „*Inversion*“ und das bei dem Vorgang entstehende Gemisch von

Glukose und Fruktose als „*Invertzucker*“. Die Lösung des Rohrzuckers dreht nämlich die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, nach dem Kochen mit Säuren jedoch nach links. Es wird also bei der Hydrolyse die Drehungsrichtung gleichzeitig *umgeändert*; daher der Name *Invertzucker*.

Dieser Invertzucker gibt dann natürlich die Reaktionen der Glukose.

Man erhitze eine verdünnte Rohrzuckerlösung, der man etwas ²⁶⁰ Salzsäure hinzugefügt hat, einige Minuten lang zum Sieden. Mit dieser, jetzt Invertzucker enthaltenden Flüssigkeit führe man die Versuche 257 und 258 aus.

II. Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse hat die Aufgabe, die ihrer Natur nach bereits bekannten Bestandteile zusammengesetzter Substanzen ihrer Menge nach zu bestimmen. Zur Lösung dieser Aufgabe kann sie zwei Wege einschlagen, den der *Gewichtsanalyse* oder den der *Maßanalyse*.

A. Gewichtsanalyse.

(vgl. hierzu III. Anhang).

Die Gewichtsanalyse führt im allgemeinen die zu bestimmenden Bestandteile einer Substanz, seien es Elemente oder Verbindungen, vermittle chemischer Umsetzung aus ihrer Lösung in unlösliche Körper bestimmter und bekannter Zusammensetzung über. Die Mengen dieser Umwandlungsprodukte ermittelt sie durch Wägung. Aus dem gefundenen Gewicht eines Umwandlungsproduktes und der bekannten Zusammensetzung desselben ergibt sich dann durch Rechnung die Menge des umgewandelten Bestandteiles.

Für Ausführung zuverlässiger Gewichtsanalysen erfordert neben theoretischer Einsicht größere, nur durch längere Übung zu erreichende praktische Gewandtheit. Hierzu reicht die dem medizinisch-chemischen Praktikum zugeteilte Zeit nicht aus; im folgenden soll daher in der Hauptsache nur auf die im medizinischen Laboratorium viel verwendete *Maßanalyse* eingegangen werden. Einige kleine Übungen in einfachen Gewichtsanalysen sind zu wahrfreier Benutzung in den Anhang des Buches aufgenommen.

B. Maßanalyse.

Allgemeines.

Das der Maßanalyse zugrunde liegende Prinzip ist wesentlich verschieden von dem der Gewichtsanalyse. Beide nehmen mit dem zu bestimmenden Stoffe chemische Umwandlungen vor; aber die *Gewichtsanalyse* bestimmt die Menge des Umwandlungsproduktes, die *Maßanalyse* andererseits ermittelt die Menge des Reagens, welche zur vollständigen Vollziehung der Umwandlung gerade ausreicht.

So bestimmen wir beispielsweise in einer Flüssigkeit gelöstes Silber *gräwichtsanalytisch* durch Füllen mit Natriumchlorid und Wägung des gebildeten unlöslichen *Chlorsilbers*; ebenso gut können wir aber, nach den Grundsätzen der *Maßanalyse*, feststellen, *wieviel* von einer *Chlor-natriumlösung* bekannten Gehaltes zu dieser Silberlösung zugesetzt werden muß, damit gerade alles Silber in Form von Chlorsilber unlöslich abgeschieden wird. Die hierzu erforderliche *Menge der Kochsalzlösung* ist dann das *Maß* für die in der Flüssigkeit vorhanden gewesene *Menge Silber*. Die gebildete *Menge des Umwandlungsproduktes*, des Chlorsilbers, kommt hingegen im letzteren Falle für uns *direkt nicht in Betracht*.

Titrierte Lösungen.

Die Lösungen bestimmten Gehaltes, welche wir zur Vollziehung der gewünschten chemischen Umwandlungen benutzen, führen nach dem französischen Worte *titre*, Gehalt, den Namen „*titrierte Lösungen*“; die Verfahrungsweisen, welche von ihnen Gebrauch machen, heißen „*Titriermethoden*“.

Meist pflegt man die bei den betreffenden Versuchen verbrauchten Mengen dieser titrierten Lösungen nicht durch Wägung derselben, sondern, der Einfachheit und Bequemlichkeit halber, durch *Volummessung* zu bestimmen. Dieser Umstand besitzt eigentlich nur eine nebensächliche Bedeutung, denn eine Wägung der verbrauchten titrierten Flüssigkeit würde natürlich zum gleichen Ziele führen. Man hat sich aber gewöhnt, die Titriermethoden wegen der meist damit verbundenen *Volummessungen* als *volumetrische* oder *maßanalytische* zu bezeichnen und das Ganze derselben als *Volumetrie* oder *Maßanalyse*.

Gehalt der titrierten Lösungen.

Der *Gehalt der titrierten Flüssigkeiten* an wirksamer Substanz kann nach verschiedenen Gesichtspunkten gewählt werden.

Man kann einmal Lösungen herstellen, von denen ein bestimmtes rundes *Volum* einer *runden* Gewichtsmenge des zu bestimmenden Körpers entspricht. So erhält man z. B. durch Auflösen von 5,417 g Natriumchlorid zu einem Liter eine Flüssigkeit, von der ein Kubikzentimeter genau ein Zentigramm Silber ansfällt. Lösungen, die in dieser Weise eingestellt sind, bezeichnet man als „*empirische*“ Titrierflüssigkeiten. Wegen des Wegfalls jeder Rechnung bei ihrem Gebrauch finden solche empirische Lösungen in der Technik häufig Anwendung. Es laßt ihnen jedoch der Nachteil an, daß sie bequem nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dienen können; will man dieselben für verschiedene Körper verwenden, so bedarf es umständlicher Umrechnungen.

In der Wissenschaft benutzt man fast immer Lösungen anderer Art. Der Gehalt derselben ist so bemessen, daß alle einschlägigen titrierten Flüssigkeiten untereinander in fester, durch die stöchiometrischen Zahlen gegebener Beziehung stehen. Diese systematische Beziehung bezeichnet man als „*titrimetrisches System*“, die Lösungen,

welche diesem titrimetrischen System entsprechen, als „Normal-lösungen“. Wendet man solche Normallösungen an, so kann man mittels einer und derselben Flüssigkeit Bestimmungen an einer ganzen Reihe von Substanzen vornehmen, ohne daß sich die nötigen Rechnungen wesentlich komplizieren.

Normallösungen.

Unter Normallösung einer Substanz versteht man eine Lösung, welche in einem Liter Flüssigkeit soviel des in der Substanz wirksamen Bestandteils in Grammen enthält, als einem Grammatom¹⁾ Wasserstoff entspricht, d. h. soviel des Bestandteils in Grammen, wie sich mit einem Grammatom Wasserstoff vereinigen oder es ersetzen oder oxydieren kann.

Dieser einfache wohl zu beachtende Satz ist der Schlüssel zu dem ganzen titrimetrischen System. Bei sachgemäßer Anwendung desselben lassen sich sämtliche Rechnungen, welche zur Aufertigung der verschiedensten Normallösungen sowie zur Verwertung der mit den Lösungen ausgeführten Analysen nötig sind, mit Leichtigkeit ausführen.

Im nachstehenden finden sich einige wenige Übungsbeispiele für wichtigere maßanalytische Methoden.

1. Alkalimetrie und Azidimetrie.

Unter diesem Namen begreift man diejenigen maßanalytischen Methoden, durch die man unbekannte Mengen von Alkalien durch Absättigen mittels einer Normal-säure und unbekannte Mengen von Säuren durch Absättigen mittels einer Normalalkalilauge bestimmt.

Die Absättigung, „Neutralisation“ (52, 53, 54), vollzieht sich ohne sichtbare Zustandsänderung. Man setzt deswegen der Versuchslösung einen Farbstoff zu, der durch Farbenänderung das Ende des Vorgangs, die gerade vollzogene Neutralisation, anzeigt. Hierfür geeignete Farbstoffe nennt man „Indikatoren“. Näheres hierüber siehe unten.

Herstellung einer Normal-säure.

Nach der oben gegebenen Definition einer Normallösung müßte ein Liter einer Normal-säure von einbasischen Säuren, wie HCl, NO_3H usw., welche alle in ihrer Molekel ein einziges durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom führen, ein Mol, von zweibasischen,

¹⁾ Unter einem Grammatom eines Elementes versteht man das in Grammen abgewogene Atomgewicht desselben; unter einer Gramm-molekel oder kürzer einem Mol einer Verbindung das in Grammen abgewogene Molekulargewicht dieser Verbindung.

wie SO_4H_2 , deren Molekel zwei derartige Wasserstoffatome einschließt, ein halbes Mol enthalten. Von Salzsäure oder Salpetersäure wären demnach 36,47 bzw. 63,02 Gramm, von Schwefelsäure $\frac{98,00}{2} = 49,05$ Gramm zu einem Liter anzulösen.

Annähernde Einstellung.

Eine direkte Abwägung dieser berechneten Säuremengen ist nicht möglich, weil solche Säuren uns im Laboratorium nicht in wasserfreier Form, sondern nur in Form mehr oder minder starker Lösungen zu Gebote stehen. Wollen wir derartige stärkere Säurelösungen des Laboratoriums zu einer Normallösung verdünnen, so ermitteln wir zuerst den Gehalt der vorrätigen stärkeren Säurelösung an reiner Säure. Hierzu benutzt man den Umstand, daß das spezifische Gewicht der Säurelösungen eine Funktion ihres Säuregehaltes ist (siehe S. 2, V.). Wir bestimmen also von einer solchen Säurelösung das spezifische Gewicht. Hierzu genügt die Anwendung einer Senkspindel (Aräometer), welche eine Änderung des spezifischen Gewichts um fünf Stellen der dritten Dezimale desselben noch ablesen läßt. Dann entnehmen wir einer auf Grund direkter Beobachtungen ausgearbeiteten Tafel (siehe Tabellenanhang), wieviel Prozente Säure das erfundene spezifische Gewicht entspricht. Endlich berechnen wir, in wieviel Gramm oder Kubikzentimetern dieser gerade vorliegenden konzentrierteren Säurelösung das zur Herstellung der Normalsäure notwendige Säurequantum enthalten ist. Die letztere so gefundene Menge ist abzuwägen oder abzumessen und auf ein Liter zu verdünnen (siehe folgendes Zahlenbeispiel).

Zahlenbeispiel.

Das spezifische Gewicht einer vorrätigen verdünnten Salzsäure wurde gefunden bei 15°: 1,095. Es entspricht dies (siehe Tabelle im Anhang)

$$19,00\% \text{ HCl.}$$

Da demnach 19,00 g wasserfreier Chlorwasserstoff sich in 100 g Säure vorfinden, so ist die für ein Liter Normalsäure notwendige Menge von 36,47 g HCl nach dem Ansatz

$$19,00 : 100 = 36,47 : x \quad (191,3).$$

in 191,3 g der verdünnten Säure enthalten. 191,3 g Säure sind demnach in einen leeren Literkolben einzuwägen und die Meßflasche bis zur Marke anzufüllen.

Meist ist es bequemer, die Wägung der Säure durch eine Messung zu ersetzen. Hierfür ist zu berücksichtigen, daß man allgemein das von einer bestimmten, in Gramm abgelesenen Gewichtsmenge eines Körpers eingenommene Volumen in Kubikzentimetern erfährt, wenn man die Anzahl der Gramme durch das spezifische Gewicht des Körpers dividiert. Die 191,3 g Säure vom spezifischen Gewicht 1,095

entsprechen demnach $\frac{191,3}{1,065} = 179,7$ Kubikzentimetern. Diese, oder besser einige cc mehr, in Versuche 176 cc, wurden in den Literkolben eingenossen und der Kolben bis zur Marke aufgefüllt.

Genauere Einstellung.

Der Gehalt einer so dargestellten Normallösung ist auf die beschriebene Art natürlich nur annähernd gefunden; er bedarf also noch einer genaueren Feststellung. Diese erfolgt durch Absättigungsversuche mit *genau abgemessenen Alkalimengen*, die demnach, wie man zu sagen pflegt, als *Vergleichssubstanz* dienen.

Wegen der *Hygroskopizität* und *nicht völligen Reinheit* des käuflichen oder Natriumhydroxyds unserer Laboratorien ist eine direkte Wägung dieser Stoffe nicht zuverlässig. An Stelle der freien Alkalien benutzen wir daher solche genau wägbare *Salze der Alkalien*, deren Säure, bei passender Wahl des Indikators (siehe unten bei Indikatoren) auf die Absättigung erfahrungsgemäß keinen Einfluß ausübt. Hierzu kann dienen reines wasserfreies Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , oder noch bequemer *kristallisiertes Natriumborat (Borax)*.

Von reinem kristallisiertem, im feuchteriebenen Zustande eine Stunde lang, auf Filtrierpapier ausgebreitet, der Luft ausgesetzt gewesenem Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit dem Molekulargewicht 382,2, ist, da derselbe zwei *äquivalente Natriumatome* in der Molekel enthält, zur Herstellung einer Normallösung ein *hohes Mol* = 191,1 g zu einem Liter zu lösen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Borax wägt man jedoch besser ein Zehntel dieser Menge, also 19,11 g ab und löst dieses Quantum zu einem Liter auf. *100 cc dieser Lösung entsprechen dann 10 cc einer normalen Alkalilösung, einer sog. $\frac{N}{10}$ normalen Lösung*.

Zu 100 cc solcher zehntelnormaler Boraxlösung setzt man als Indikator einige wenige Tropfen einer Lösung von *Methylorange* und läßt dann so lange von der oben annähernd eingestellten Normalsäure aus einer Meßröhre hinzufließen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit gerade in ein schwaches Rot umschlägt. Würde die Normalsäure völlig richtig sein, so müßten bis zu diesem Punkte von derselben genau 10 cc verbraucht werden. Man *repetiert* den Versuch *mehrmals* mit je 200 cc Boraxlösung; diese Bestimmungen müssen bei guter Ausführung untereinander auf ein bis zwei Zehntel Kubikzentimeter übereinstimmen. Aus ihrem Mittelwert berechnet sich dann der *genaue Gehalt* der Normalsäure.

Zahlenbeispiel.

Die oben erhaltene, annähernd normale Salzsäure verwendete man zur Neutralisation einer mit Methylorange versetzten zehntelnormalen Boraxlösung bis zur Rötung. Es wurden verbraucht

1. auf 100 cc Boraxlösung	9,9 cc Säure
2. „ 200 „ „	19,8 „ „
3. „ 200 „ „	19,9 „ „
4. „ 200 „ „	19,85 „ „

Im Mittel also auf 100 cc Boraxlösung, die 10 cc Normalboraxlösung entsprechen, 9,92 cc Säure verbraucht anstatt 10 cc. Die Normalsäure ist demnach etwas stärker als verlangt.

Damit sie ganz genau normal würde, d. h. damit auf 10 cc einer $\frac{1}{10}$ Normalboraxlösung anstatt 9,92 cc genau 10,0 cc verbraucht würde, wären also je 9,92 cc noch mit 0,08 cc Wasser zu verdünnen. Man könnte also von der untersuchten Säure genau 100 cc in einem Meßzylinder abmessen und hierzu nach dem Ansatz

$$9,92 : 0,08 = 100 : x \quad (x = 7,2)$$

nach 7,2 cc Wasser hinzuffügen.

Normalitätsfaktor. Da ein solches Verdünnen erfahrungsgemäß absolut genau kaum gelingt, so ist es in den meisten Fällen, besonders bei nur kleinen Abweichungen der Säure von der gewünschten Stärke (wie in unserem Beispiel 9,92 cc Istverbrauch anstatt 10 cc Sollverbrauch), bequemer, die genaue Normalität der Säure zu berechnen, um dann den gefundenen Wert bei späteren Versuchen jedesmal in Rechnung zu ziehen.

Im Beispiel entsprachen 9,92 cc Säure 10 cc Normalalkalilauge, die wirkliche Normalität der Säure ist also nicht 1,00, sondern $\frac{10}{9,92} = 1,008$. Eine solche Säure ist demnach zu bezeichnen als

Salzsäure, 1,008 normal,

oder in anderen Worten: 100 cc dieser Säure sind von gleicher Stärke wie 100,8 cc einer wirklich $\frac{1}{10}$ normalen Säure.

Umrechnung beim Gebrauch auf cc Normalsäure. Hieraus ergibt sich unmittelbar, daß die bei späteren Anwendungen der Säure verbrauchten Kubikzentimeter derselben durch einfache Multiplikation mit diesem Normalitätsfaktor sofort auf Kubikzentimeter Normal-säure umgerechnet werden können. Wären z. B. bei einer Analyse 21,2 cc der hergestellten Säure verbraucht worden, so entsprechen diese $21,2 \cdot 1,008 = 21,4$ cc Normalsäure. Mit dieser letzteren korrigierten Zahl ist dann die Analyse zu berechnen.

Säuren geringerer Normalität. Zu manchen Verwendungen ist es erwünscht, titrierte Säuren von geringerer Stärke als $\frac{1}{10}$ Normalsäure zu benutzen. Meist stellt man solche von halber oder zehntel Stärke dar, also 0,5 normale oder 0,10 normale Säuren. Man erhält solche Säuren entweder durch Verdünnen einer bereits eingestellten Normal-säure oder auch durch direkte Herstellung bzw. Einstellung nach dem beschriebenen Verfahren.

Herstellung einer Normallauge.

Ein Liter einer $\frac{1}{10}$ normalen Natronlauge soll gemäß der Definition der Normallösung von der einwertigen Base NaOH ein

$Mol = 40,01$ g enthalten. Das künstliche Natriumhydroxyd enthält stets etwas Wasser und dazu geringfügige fremde Verunreinigungen, besonders auch *Natriumkarbonat*, CO_3Na_2 . Deshalb wägt man etwas mehr davon, etwa 45 g, rasch auf einer Handwaage ab. Das Ätznatron wird in einer verschließbaren Hebevorrichtung oder Montierung einer Spritzflasche ähnlichen Hebevorrichtung verschonene Flasche in einem Liter Wasser gelöst und, nachdem noch eine Lösung von etwa 1 g kristallisiertem Ätznatron in 2—3 e heißem Wasser zugesetzt ist, sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden hat sich das aus dem im Ätznatron enthaltenen Natriumkarbonat entstandene Baryumkarbonat klar abgesetzt und man kann, ohne den Niederschlag aufzurühren, fast völlig die klare kohlensäurefreie Lauge in das Aufbewahrungsgefäß abhebern. Die Befreiung der Lauge von der Kohlensäure ist notwendig, da letztere bei der Anwendung gewisser Indikatoren die Erkennung des Farbumschlages erschwert.

Die Ermittlung der Normalität dieser Lauge erfolgt so, daß man jetzt die oben gewonnene Normalsalzsäure als die *Unter-
substanz* ansieht und daß man bestimmt, *wieviel Natronlauge nötig*
ist, um eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter dieser *Normal-
salzsäure abzusättigen*.

Als Indikator verwendet man in diesem Falle vorteilhaft einige Tropfen einer Phenolphthaleinlösung. Man versetzt damit ein in ein Becherglas mit einer Pipette eingemessenes bestimmtes Volumen der Normalsäure, fügt rund doppelt soviel Wasser hinzu und läßt so lange die Natronlauge aus einer Meßbrühe entfließen, bis die bis dahin farblose Flüssigkeit eine bleibende schwache *Rotung* annimmt.

Zahlenbeispiel.

Abgemessen jedesmal 25 cc Salzsäure 1,008 n,
in 3 Versuchen zur Neutralisation verbraucht

Natronlauge a) 25,3
 b) 25,25 im Mittel 25,3 cc,
 c) 25,35

Die abgemessenen 25 cc 1,008 normaler Salzsäure entsprechen
 $25 \cdot 1,008 = 25,2$ cc $\frac{1}{11}$ normaler Salzsäure.

Da zur Absättigung dieser Menge 25,3 cc Natronlauge gebraucht wurden, so ist die Lauge etwas zu schwach. Ihre Normalität ist also

$\frac{25,2}{25,3} = 0,996$. Sie erhält die Bezeichnung:

25,3 *Natronlauge, 0,996 normal.*

100 cc dieser Lauge entsprechen 99,6 cc einer wirklich 1,1 normalen Natronlauge. Analog wie bei obiger Normalsäure mit 1,008

müssen die bei irgend einer Bestimmung verbrauchten Kubikzentimeter dieser Lauge mit 0,001 multipliziert werden, um die Anzahl Kubikzentimeter wirklicher $\frac{1}{10}$ Normalauge zu erhalten.

Verwendung der Normalsäuren und Normalaugen.

Mit Säuren oder Laugen bekannter Normalität läßt sich selbstverständlich der Gehalt jeder anderen Lauge oder Säure unbekannter Stärke ermitteln.

Man ermittle

a) mit Normalsäure

1. in der vorrätigen, als Reagenz dienenden Natriumkarbonatlösung den Gehalt an CO_3Na_2 in 100 cc.

Man verwende 10 cc der Natriumkarbonatlösung, verdünne mit Wasser auf etwa 100 cc und benutze als Indikator wenige Tropfen Methylorangefärbung.

b) mit Normalauge

2. in der vorrätigen, als Reagenz dienenden verdünnten Schwefelsäure den Gehalt an SO_4H_2 in 100 cc.

Man verwende wie oben 10 cc verdünnte Schwefelsäure, verdünne mit Wasser auf etwa 100 cc und benutze als Indikator einige Tropfen Phenolphthaleinlösung.

3. in einer Probe künstlichen Essigs den Gehalt an *Essigsäure* in 100 cc.

Man verwende 25 cc Essig, verdünne mit etwa ebensoviel Wasser und benutze als Indikator Phenolphthalein. Unter Essig muß 5 bis 6% Essigsäure enthalten.

Zur Berechnung der Messungen.

Da ein Liter einer Normalösung einem Mol einer *einewertigen*, einem halben Mol einer *zweierwertigen Base* entspricht, und dasselbe nach sinngemäßer Umkehrung von Normalaugen gilt, so erhalten wir als *Wirkungswerte* der betreffenden $\frac{1}{10}$ n. Maßflüssigkeiten für die hauptsächlichsten Basen und Säuren folgende Zahlen.

Es zeigt an

1 Kubikzentimeter Normalsäure ($\frac{1}{10}$ n.)	Molekulargewicht
0,01001 g Natriumhydroxyd, NaOH	40,01
0,05611 „ Kaliumhydroxyd, KOH	56,11
0,05300 „ Natriumkarbonat, CO_3Na_2	106,0
0,06910 „ Kaliumkarbonat, CO_3K_2	138,2
0,01703 „ Ammoniak, NH_3	17,03
0,08570 „ Baryumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	171,30

1 Kubikzentimeter Normallauge ($\frac{1}{10} N$)

	Molekulargewicht
0,03647 g Salzsäure, HCl	36,47
0,01362 „ Salpetersäure, NO_3H	63,02
0,01905 „ Schwefelsäure, SO_4H_2	98,09
0,00603 „ Essigsäure, $C_2H_3O_2H$	60,03
0,04501 „ Oxalsäure, wasserfreie, $C_2O_4H_2$	90,02
0,00303 „ Oxalsäure, krist. $C_2O_4H_2 \cdot 2 aq.$	126,06

Hierbei darf allerdings ein Umstand nicht übersehen werden. Eine azidimetrische bzw. alkalimetrische Bestimmung bedeutet immer nur eine Messung der *Azidität* bzw. *Alkalinität* der betreffenden Flüssigkeit. Mit anderen Worten, sie ist, da der Neutralisationsvorgang eine Vereinigung des Wasserstoffions mit dem Hydroxylion darstellt (S. 2, 54), eine Bestimmung der Menge des in der Flüssigkeit vorhandenen Wasserstoff- bzw. Hydroxylions. Die Natur des mit dem Wasserstoffion verbundenen Säurerestes oder des mit dem Hydroxylion verbundenen Metalls bleibt hierbei außer Belang.

Hat man also eine gewisse „Azidität“ oder „Alkalinität“, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normallauge bzw. -säure, gemessen, so kann diese nur dann auf Gewichtsmengen einer bestimmten Säure oder Base berechnet werden, wenn man die Natur der vorhandenen Säure oder Base bereits kennt bzw. zugleich weiß, daß neben derselben keine andere vorhanden ist.

In einer Lösung, welche z. B. gleichzeitig Salpetersäure und Schwefelsäure, oder gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Baryumhydroxyd enthält, gibt eine einfache azidimetrische oder alkalimetrische Bestimmung wohl Anschluß über die Gesamtmenge des in dem Säuren bzw. Laugenmische vorhandenen Wasserstoffions bzw. Hydroxylions, sie kann jedoch nichts darüber aussagen, in welchem Mengenverhältnis die einzelnen Säuren oder Basen in der betreffenden Lösung enthalten sind. Für Gemische verschiedener Säuren bzw. Basen gelten daher diese oben angeführten Wirkungsweite der Maßflüssigkeiten nicht.

Indikatoren.

Die zahlreichen in der Alkalimetrie und Azidimetrie als „Anfärbemittel“ angewendeten Farbstoffe sind ihrer chemischen Natur nach Säuren oder Basen; die meisten sind schwache Säuren. Sie beteiligen sich also am Neutralisationsvorgang; in sauren Flüssigkeiten bestehen sie als freie Säuren, in alkalischen als Alkalisalze. Da sie nun weiter die Eigentümlichkeit besitzen und, wenn sie als Indikatoren überhaupt brauchbar sein sollen, besitzen müssen, im freien Zustande eine andere Farbe zu zeigen als in Salzform, so wird, wenn sie an dem Neutralisationsvorgange teilnehmen, durch ihre Farbenänderung das Ende der Absättigung wahrnehmbar.

In der Sprache der Ionentheorie würde man dies folgendermaßen ausdrücken: Als Indikatoren sind nur Säuren (bzw. Basen) verwendbar, deren Anionen (Kationen) eine andere Farbe haben als die freie, undissoziierte oder fast undissoziierte Säure (bzw. Base). Daraus folgt

daß ein Indikator stets eine *sehr schwache* Säure (bzw. Base) sein muß. Wäre er stärker, d. h. stärker dissoziiert, so zerfiele er auch in *freier* Zustände bereits in farbloses H^+ Jon (bzw. OH^-) und *gefärbtes* Anion (bzw. Kation). Dann bestände auch kein Unterschied zwischen den Farben des Indikators in sauren und alkalischen Lösungen; er wäre unbrauchbar.

Nicht alle der in großer Zahl vorgeschlagenen Indikatoren sind für alle Zwecke gleich brauchbar. Bei Verwendung gewisser Indikatoren machen sich im Verlauf der Neutralisation insbesondere *schwachen Säuren und Basen* starke Störungen bemerkbar, so daß der Gebrauch dieser Indikatoren für solche Fälle unzulässig erscheint.

Der Grund für diese Unregelmäßigkeiten liegt darin, daß die einzelnen Indikatoren untereinander immerhin Unterschiede im Grad ihrer elektrolitischen Dissoziation aufweisen. Dadurch treten bei den „*schwächsten*“ Indikatoren bei der Neutralisation schwacher Säuren und Basen in der Lösung hydrolytische (129) Spaltungen des *gefärbten Indikatorsalzes* auf und die Bestimmung wird mehr oder weniger mißlicher.

Nachstehende Tafel gibt eine für gewöhnlich genügende Übersicht über die Verwendungslähigkeit der für alkalimetrische bez. azidimetrische Bestimmungen am häufigsten benutzten Indikatoren.

Indikator	Bei Titration von					
	Farbe in saurer alk. Lösung	starken Säuren oder Basen	schwachen Säuren oder Basen	Ammoniak oder ammonsalz- haltigen Flüssig- keiten	Karbonaten oder CO ₂ -haltigen Lösungen	
Methyl- orange	rot gelb	anwendbar	anwendbar	anwendbar	anwendbar, auch i. d. Kält. (ebenso für Borate)	
p-Nitro- phenol	farb- los	gelb	anwendbar	anwendbar	anwendbar unrid. Hitze unter Weg- koch. d. CO ₂	
Lackmus	rot	blau	anwendbar	meistens anwendbar bei geringen Mengen Ammon	ebenso	
Phenol- phtalein	farb- los	rot	anwendbar	selten anwendbar	nicht anwendbar	ebenso

2. Oxydationsmethoden.

Bei den volumetrischen Oxydationsmethoden führt man durch eine Oxydationsflüssigkeit bestimmten Gehaltes einem Körper Sauerstoff zu. Hierdurch bewirkt man, daß derselbe von einer niederen in eine höhere Oxydationsstufe übergeht oder auch in irgendeiner gesetzmäßigen Weise zersetzt wird. Die bei diesem Vorgange verbrauchte Menge der Oxydationsflüssigkeit bzw. die Menge des hierbei nötig gewesenenen Sauerstoffs kann dann als Maß für die Menge des zu bestimmenden Körpers dienen.

Jede normal gestellte Oxydationsflüssigkeit muß im Liter soviel wirksamen Stoff, hier also verfügbaren Sauerstoff, enthalten oder übertragen können, als ein Grammatom Wasserstoff zu oxydieren vermag, d. h. nach ein halbes Grammatom = 5,00 g verfügbaren Sauerstoff.

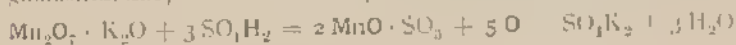
Als Oxydationsflüssigkeiten sind am häufigsten Lösungen von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat im Gebrauch. Im folgenden beschränken wir uns auf einige Anwendungen der Kaliumpermanganatlösung.

Herstellung einer $\frac{1}{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung.

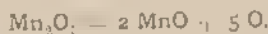
Wenn Kaliumpermanganat in saurer Lösung Sauerstoff an oxydierbare Körper abgibt, so wird dasselbe nachher gemäß selbst völlig zu einer Verbindung des zweiwertigen Mangans, zu einem Mangansulfat reduziert.



Der Vorgang wird für unsere Zwecke verständlicher, wenn wir die nach dieser Gleichung in Reaktion tretenden 2 Moleküle Kaliumpermanganat und ebenso die entstehenden 2 Moleküle Mangansulfat uns formal in Säureanhydride und Metalle zerlegt denken:



Asolan erhalten wir folgende, formal nur auf Anhydrid bzw. Oxyd bezogene Reaktionsgleichung:



2 Mole Permanganat haben demnach 5 Grammatom Sauerstoff zur Abgabe verfügbar. Jedes Liter einer normalen Oxydationslösung soll aber für das Liter $\frac{1}{2}$ Grammatom Sauerstoff abgeben können;

sie muß also, aus Permanganat hergestellt, im Liter $2 \text{MnO}_4\text{K} = \frac{316,1}{5 \cdot 2} = 31,61$ Gramm Kaliumpermanganat enthalten.

— Für eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung beträgt also das Normalgewicht für ein Liter 3,161 g.

intensive Färbung der Permanganatlösung läßt den geringsten Überschuß derselben leicht erkennen.

Zahlenbeispiel.

Auf 25 cc 0,1 n. Oxalsäure = 2,5 cc $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure wurden verbraucht:

a) 25,2, b) 25,1, c) 25,25 cc, im Mittel 25,18 cc Permanganat

Die Permanganatlösung ist also für 0,1 n. etwas zu schwach; es

$$\text{Istverbrauch} = \frac{2,5}{25,18} = 0,0993 \text{ normal.}$$

Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß man in gleicher Weise umgekehrt in jeder Lösung von Oxalsäure oder oxalsäuren Salzen durch Verwendung von titrierter Permanganatlösung den Gehalt an Oxalsäure bestimmen kann.

Wasserstoffsuperoxyd und seine Bestimmung.

Das Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd, H_2O_2 , ist im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur eine dickliche, salpetersäureartig riechende, oft ohne sichtbaren Anlaß explosionsartig zerfallende Flüssigkeit (Erstarrungspunkt -2°C). In verdünnter wässriger Lösung ist es ziemlich beständig. In den Handel gelangt das Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich in zwei Formen, als sog. „Perhydrol“, das eine ca. 30proz. wässrige Lösung von H_2O_2 darstellt, und in verfestigter Form (Pulver, Tabletten, Stäbchen), als sog. „Perhydrit“, eine chemische Verbindung von Harnstoff (Karbamid, s. S. 131 u. 12) mit Wasserstoffsuperoxyd: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (M=91)$. In beiden Formen gibt das H_2O_2 , in der ersten leichter, in der anderen langsamer, nach der Gleichung



Sauerstoff ab, der dann im Entstehungszustand stark oxydierend wirkt. Hieran beruht der medizinische Wert des Wasserstoffsuperoxyds; der Harnstoff im Perhydrit hat, als ein für sich ziemlich unrelevanter Körper, hier nur die Bedeutung eines „Verfestigungsmittels“, das zugleich die Sauerstoffabgabe verzögert, also auf eine längere Zeit verteilt.

In der Heilkunde wird das Wasserstoffsuperoxyd vielfach benutzt. *Insprerlich* dient es in der Chirurgie als ausgezeichnetes Wundmittel wegen seiner antiseptischen, desodorisierenden und die Granulation anregenden Wirkung; man braucht es in flüssiger wie verfestigter Form zur Behandlung von offenen Wundflächen wie auch von tiefergehenden Höhlen, Wundkanälen, Fisteln usw. Die *Zahnheilkunde* beruht sich seiner mit Vorliebe, ebenfalls in beiden Formen, als kräftigem Desinfizienz für die Mundhöhle, sowie zur Behandlung

langer tiefergehender Wurzelkanäle, besonders auch deshalb, weil bei seiner Zersetzung lediglich das unschädliche Wasser als Reaktionsprodukt auftritt. Auch innerlich macht die Medizin vom *Wasserstoffsuperoxyd* sowie von dem bei seiner Auflösung im Magen H_2O_2 liefernden *Magnesiumsuperoxyd* MgO_2 Gebrauch bei manchen Magen- und Darmleiden, die mit abnormen Gärungserscheinungen verknüpft sind.

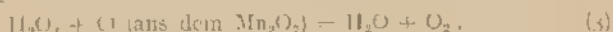
Obwohl das Wasserstoffsuperoxyd in Lösungen im allgemeinen sich nur langsam verflüchtigt, so kann es doch wünschenswert sein, den Gehalt seiner, aus *Perhydrol* oder auch *Perhydrit* hergestellten verdünnten Lösungen, nach längerem Stehen derselben, zu ermitteln. Hierzu dient eine eigentümliche Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Kaliumpermanganat.

In schwach-saurer Lösung spielt sich erfahrungsgemäß folgender Vorgang ab:

$5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4\text{K} + 3 \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{SO}_4\text{Mn} + 2 \text{SO}_4\text{K} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$
oder, in vereinfachter Form (S. 150)



Man hat gute Gründe, anzunehmen, daß die hierbei als Reaktionsprodukt auftretenden 5 mole gasförmiger Sauerstoff lediglich aus dem *Wasserstoffsuperoxyd* hervorgehen, dessen ähnlichende 5 H_2 dann das Permanganat reduzieren, indem sie mit 5 O , aus dem Mn_2O_7 stammend, 5 H_2O bilden. Damit erhalten wir die einfache Gleichung:



Da die $\frac{1}{10}$ -n-Permanganatlösung, wie alle Oxydationsflüssigkeiten, so eingestellt ist, daß 1 l gerade $\frac{1}{2}$ O abgeben kann (S. 150), so gilt also auch (3):

1 l $\frac{1}{10}$ -n-Permanganat = $\frac{1}{2}$ O entspricht $\frac{1}{4}$ mol H_2O_2 = $\frac{1}{4} \cdot 34$
17,10 g H_2O_2 .

1 l $\frac{1}{10}$ -n-Permanganat = 1,70 g H_2O_2 , d. h. 0,1 n-Permanganat = 1,7 mg H_2O_2 .

Ausführung der Bestimmung. Die zu prüfende H_2O_2 -Lösung ist zunächst so zu verdünnen, daß man ca ungefähr 0,1 bis 0,3 g H_2O_2 enthalten. Zu 10 oder 20 cc dieser verdünnten Lösung, genau gemessen, setzt man in einem Erlenmeyerkolben ca 10—20 cc verdünnte Schwefelsäure (1:5) und ca 50 cc Wasser. Alsdann läßt man aus einer Glashahnbürette titrierende Permanganatlösung unter Bewegung eintropfen bis zur jedesmaligen Entfärbung, so lange, bis eine schwache bleibende Rötung sich einstellt. Berechnung mit obigen Werten.

Zahlenbeispiel.

1. **Gehaltsbestimmung der officinellen Wasserstoffsuperoxydlösung.**
Das Hydrogenium peroxylatum solution des Arzneibuches soll mindestens 3 bis 6 % H_2O_2 enthalten.

Es wurden 10 g desselben mit Wasser auf 100 cc verdünnt. Hier-
von verbrauchten 10 cc = 1 g H_2O_2 äq. peroxylat, nach Zusatz von

von Schwefelsäure + 50 cc Wasser, bis zur bleibenden Färbung 17,800 g Permanganat, entsprechend 17,8 : 1,7 mg H_2O_2 . In 100 g des Hydrogenium peroxylatum solutum sind also enthalten 100 : 17,8 : 1,7 mg = 3,03% H_2O_2 .

2. *Gehaltsbestimmung von Perhydlrtabletten aus zwei verschiedenen Fabriken*

Je eine Tablette wurde gewogen und zu je 100 cc aufgelöst

Gewicht der Tablette	Lösungs- volum	An- gewendet Lösung	Verbrauch an Permang.	Minut	Verbrauch für 100 cc Lsg	Entsprech. H ₂ O ₂
Fabrik a 0,0001 g	100 cc	1) 10 cc	19,15			
		2) 10 cc	19,45	19,15	194,5	0,3300 g
Fabrik b 0,318 g	100 cc	1) 25 cc	13,5			
		2) 25 cc	13,1	13,15	53,8	0,0914 g

In Prozenten enthält also Tablette a 0,3300/0,000100 = 33,1% H_2O_2

Tablette b 0,0914/0,318 : 100 = 28,4% H_2O_2

Die obige Molekularformel entspricht 36,2% H_2O_2 ; gewöhnlich beträgt der Gehalt der Perhydlrtabletten 33—35% H_2O_2 .

3. Jodometrische Methoden.

Die jodometrischen Methoden sind, soweit sie auf der Anwendung einer Lösung von freiem Jod beruhen, in gewissem Sinne eine Abart der Oxydationsmethoden. Das freie Jod wirkt oxydierend, allerdings nicht unmittelbar sauerstoffzuführend, sondern mittelbar, unter Beihilfe der Elemente des Wassers.

So wird z. B. nach der Gleichung



schwellige Säure durch freies Jod zu Schwefelsäure oxydiert, während das Jod selbst in farblosen Jodwasserstoff, in Jodion übergeht. Bei dieser Gruppe von Vorgängen *verschwindet also freies Jod*.

Eine zweite Gruppe jodometrischer Methoden gründet sich umgekehrt darauf, daß aus Jodwasserstoff (angesäuerter Lösung von Kaliumjodid) oxydierende Körper wie Halogene, Chlorkalk, Bleisuperoxyd, Chromsäure bzw. Chromate usw. *freies Jod* ausscheiden, z. B.



Bei dieser Gruppe von Vorgängen tritt also *freies Jod* auf, dessen Menge dann ein Maß für die vorhandene gewesene Menge des oxydierenden Körpers bildet. Die Bestimmung der Menge des freien Jods erfolgt durch eine Lösung von Natriumthiosulfat (siehe unten).

Auf die Verwendung der beiden Lösungen, des freien Jods einerseits, des Natriumthiosulfats andererseits gründet sich die Jodometrie.

Herstellung einer ungefähr 0,1 normalen Jodlösung.

Im Grammatom Wasserstoff vereinigt sich mit einem Grammatom Jod zu Jodwasserstoff; demnach wäre für eine Normallösung (siehe Definition, S. 142) von Jod ein Grammatom 126,92 g, für eine 0,1 normale Lösung ein Zehntelgrammatom = 12,692 g reines trockenes Jod zu einem Liter aufzulösen.

Eine solche Lösung mit Genauigkeit darzustellen ist jeiderh zwecklos, da sie bei längerem Aufbewahren ihren Gehalt an freiem Jod allmählich etwas ändert. Man begnügt sich daher mit einer ungefähr 0,1 normalen Lösung, deren *Normalität man vor dem Gebrauch genau bestimmt*.

Man übergieße rund 13 g Jod (am einer Handwaage abzuwägen) und rund 25 g Kaliumjodid in einem Literkollen mit etwa 100 cc Wasser. Nach eingetretener Lösung fülle man auf ein Liter auf.

Herstellung einer 0,1 normalen Thiosulfatlösung.

Freies Jod setzt sich mit Natriumthiosulfat nach der Gleichung



um, indem das braune Jod in die farblosen Salze Natriumjodid und Natriumtetrathionat übergeht (157).

Da eine Normaljodlösung ein Grammatom Jod im Liter hält (siehe oben), so muß eine ihr entsprechende Normallösung von Thiosulfat nach obiger Gleichung im Liter eine *Grammdekel Natriumthiosulfat* enthalten; eine 0,1 normale Lösung also ein Zehntelmol dieses Salzes.

Man zerzelle von reinstem *kristallisiertem Natriumthiosulfat*, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 248,22) etwa 30 g in einer Reibschale zu feinem Pulver und lasse dies auf Filtrierpapier, unter öfterem Abwischen an der Luft so lange, bis es einige Stunden liegen, *ohne irgend welches Erwärmen*, bis die eingeschlossenen Feuchtigkeitsspuren entfernt sind und das Salzpulver vom Papier glatt sich abströmen läßt. Von diesem Salze bringe man dann $\frac{1}{10}$ Grammatom, also 24,822 g, *genau abgemessen*, ohne Verlust in einen Literkollen und löse in destilliertem Wasser, dem man *vorher* auf ein Liter Wasser ca. 0,2 g Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , (nicht mehr) zugesetzt hat, genau bis zur Marke auf.

Das gewöhnliche destillierte Wasser enthält meist freie Kohlensäure, die auf das Natriumthiosulfat zersetzend wirken würde. Durch den der Lösung vorangehenden kleinen Zusatz von Natriumkarbonat wird sie unter Bildung von Natriumbikarbonat (CO_3HNa „gebunden“), und das schwach alkalische Wasser zersetzt das Thiosulfat nicht mehr.

Der Gehalt einer durch *Abwägen* des reinen Handelsalzes in der beschriebenen Weise sorgfältig hergestellten Thiosulfatlösung ist, wie-

lern nicht die allerhöchste Genauigkeit angestrebt wird, *vollig zuverlässig* und bleibt, bei guter Aufbewahrung, auch sehr lange Zeit, oft jahrelang, konstant.

Einstellung der Jodlösung. Bestimmung ihrer Normalität.

Man mißt mit einer Pipette 20 cc Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben, verflümt mit etwa 50 cc Wasser und läßt aus einer Meßröhre so lange 0.1 normale Thiosulfatlösung zulaufen, bis die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Meist werden 18 bis 19 cc hierzu ausreichen. Alsdann setzt man etwa 5 cc kalte Stärkelösung (Darstellung siehe 164) hinzu und läßt zu der jetzt tiefblauen Flüssigkeit vorsichtig weiter Thiosulfat zu, bis die blaue Farbe der Jodstärke gerade in farblos umgeschlagen ist. Dieser Punkt ist bei sorgfältiger Beobachtung bis auf einen Tropfen erreichbar. Das Mittel mehrerer Versuche dient zur Berechnung der Normalität der Jodlösung.

Zahlenbeispiel.

In drei Versuchen wurden verbraucht auf je 20 cc Jodlösung

- a) 20,7 cc
b) 20,65 „ im Mittel also 20,7 cc
c) 20,7 „

0,1 n. Thiosulfat, entsprechend 2,07 cc $\frac{1}{4}$ n. Thiosulfat.

Die Jodlösung ist also *etwas stärker* als 0,1 normal. Ihre Normalität ist:

$$\frac{\text{Sollverbrauch}}{\text{Istverbrauch}} = \frac{2,07}{20} = 0,1035 \text{ normal.}$$

Bestimmung der Stärke eines Liquor Kalii arsenicosi.

Die in der Medizin häufig verwendete Kaliumarsenitlösung, der *Liquor Kalii arsenicosi* (vgl. S. 35) soll vorschriftsmäßig einen Gehalt von 0,90–1,00% an *Arsemitäureanhydrid*, As_2O_3 , besitzen. Bei der großen Giftigkeit des Arseniks ist die genaue Gehaltsbestimmung dieser Lösung von Wichtigkeit.

Man mißt 10 cc der Lösung mit einer Pipette in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit ca. 50 cc Wasser, löst in der Flüssigkeit etwa 2 g Natriumbikarbonat, CO_3HNa , und läßt, nachdem 4–5 cc Stärkelösung hinzugefügt sind, aus einer Meßröhre unter Umschütteln des Källehens langsam Jodlösung hinzulaufen, bis die Flüssigkeit *eben blau* gefärbt ist.

Hierzu müssen nach der Bestimmung des deutschen Arzneibuches 20,0–20,2 cc von 0,1 normaler Jodlösung verbraucht werden.

Zahlenbeispiel.

In zwei Versuchen verbrauchten je 10 cc eines Liquor Kali arsenicosi

- a) 10,4 cc im Mittel 10,35 cc
b) 10,3 „

der oben dargestellten 0,1035 n. Jodlösung.

Diese entsprechen also $10,35 \cdot 0,1035 = 2,003$ cc $\frac{1}{10}$ und 20,06 cc 0,1 n. Jodlösung.

Gehaltsberechnung.

Die Oxydation des Arsensäureanhydrids zu Arsensäureanhydrid durch Jod verläuft nach der Gleichung:



Es entspricht also 1 Grammatom Jod, das sich in einem Liter $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung vorfindet, einem Viertelgrammatom As_2O_3 . $\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4}$

107,92 : 40,5 g As_2O_3 . Wir haben also den Ansatz:

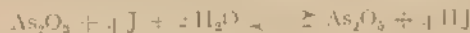
1 Liter $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung:	40,5 g As_2O_3
1 Liter 0,1 n. „	10,5 „ As_2O_3
1 cc 0,1 n. „	0,05 mg As_2O_3

Die verbrauchten

20,03 cc 0,1 n. Jodlösung entsprechen also $20,03 \cdot 0,05$ mg As_2O_3
0,0010015 g As_2O_3 in 10 cc.

Es enthalten daher 100 cc des untersuchten Liquor Kali arsenicosi 0,0010015 g As_2O_3 , entsprechend der gesetzlichen Vorschrift.

Bemerkungen. Die Oxydation des As_2O_3 durch freies Jod verläuft nur dann glatt nach der obigen der Berechnung zugrunde liegenden Gleichung, wenn der bei dem Vorgange entstehende freie Jodwasserstoff sofort durch das zuzusetzende Natriumbikarbonat zu Natriumjodid, NaJ , „gebunden“ wird. Freier Jodwasserstoff ist ein *Reduktionsmittel*; er würde das gebildete Arsenpentoxyd in gewissem Maße zu Arsenitoxyl reduzieren. Das heißt, es würde sich nebenher die *nichtläufige Reaktion* vollziehen und sich also ein *Gleichgewicht* der Form



ausbilden. Es würde zu wenig Jod verbraucht und dadurch die Bestimmung ungenau werden.

Das *Bikarbonat* wird verwendet und nicht das gewöhnliche *Karbonat*, CO_3Na_2 , weil aus letzterem durch Hydrolyse sich NaOH bildet

(vgl. 120) und das abgespaltene Natriumhydroxyd dann seinerseits auch Jod zu Natriumjodat bindet. Auch dies würde natürlich die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen.

4. Fällungsmethoden.

Die volumetrischen Fällungsmethoden haben am meisten Ähnlichkeit mit den Verfahren der Gewichtsanalyse. Sie beruhen auf *Ausfällung des zu bestimmenden Körpers in unlöslichem Zustande durch Fällungsflüssigkeiten bestimmten Gehaltes unter Anwendung eines passenden Indikators.*

Die einschlägigen Verfahrensweisen sind sehr zahlreich. Als Beispiel möge hier nur eine Bestimmungsart der gehalenen Halogene mittels Silberlösung folgen.

Herstellung einer 0,1 normalen Silberlösung.

Das Silber ist ein einwertiges Metall; ein Grammatom Silber ersetzt also bei der Bildung von Silbersalzen ein Grammatom Wasserstoff in den Säuren. Eine $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung muß demnach $\frac{1}{10}$ Grammatom Silber oder ein $\frac{1}{10}$ Mol eines Silbersalzes im Liter enthalten.

Man löse von reinem trockenem Silbernitrat, NO_3Ag (M. G. 169,9), genau 16,990 g zu einem Liter Flüssigkeit auf.

Bestimmung der Halogene in gehalenenem Zustand. (Cl^+ , Br^+ , I^+).

Man versetze die Lösung eines Chlorids, Bromids, Jodids mit einigen Tropfen einer Lösung von neutralem gelbem Kaliumchromat. Dann läßt man so lange von einer $\frac{1}{10}$ normalen Silberlösung aus einer Meßbrühe unter Umrühren hinzulaufen, bis der ursprünglich weiße (bzw. bei Brom und Jod gelblichweiße) Niederschlag plötzlich einen Farbumschlag in einen schwach rötlichen Ton zeigt. Jetzt ist genau alles Halogenion als Halogensilber gefällt.

Das Kaliumchromat dient in diesem Falle als Indikator. Die zu fließende Silbernitratlösung schlägt aus einer Lösung von Halogenverbindung und Kaliumchromat zuerst das Halogenion als Halogensilber nieder; erst wenn alles Halogenion gefällt ist, bildet sich bleibend das sehr stark rotbraun gefärbte, das Ende der Reaktion anzeigende Silberchromat.

Das Verfahren paßt, wegen der Löslichkeit des Silberchromats in Säuren, nur für neutrale Lösungen von Halogenverbindungen. Sind die Lösungen nur wenig sauer, so kann man allenfalls die Säure durch Einrühren von reinem gefälltem Calciumkarbonat im Überschuß besättigen.

Bei sehr stark sauren Flüssigkeiten wendet man jedoch besser ein etwas komplizierteres, von Vulhard angegebenes Verfahren an. Bei

diesem wird das Halogenion durch überschüssige Silberlösung, deren Menge man genau mißt, niedergeschlagen und der Überschuß des Silbers durch titrierte Rhodanaminiumlösung zurückgemessen.

Zahlenbeispiel.

Es wurden 2,010 g kristallisiertes Kaliumchlorid zu 250 cc aufgelöst. 25 cc dieser Lösung = 0,2010 g KCl verbrauchten, mit Kaliumchromat versetzt,

a) 26,8, b) 26,7, c) 26,9 cc, im Mittel 26,8 cc $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung.

Da ein Liter $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung $\frac{1}{10}$ Grammatom = 3,546 g Chlorion entspricht, 1 cc Silberlösung also 0,003546 g Chlor, so sind in 0,2010 g Kaliumchlorid gefunden worden: $26,8 \cdot 0,003546 = 0,09504$ g $47,3\%$ Chlor.

Absolut reines Chlorkalium würde, der Formel KCl entsprechend, $47,54\%$ Chlor enthalten.

III. Anhang.

A. Einige einfache Übungsbeispiele aus der Gewichtsanalyse.

(Zur Erlernung der wichtigsten Handgriffe bei quantitativen Bestimmungen.)

Über *gravimetrische Analyse* (*Gewichtsanalyse*), insbesondere ihr Verhältnis zur *titrimetrischen Analyse* (*Maßanalyse*) s. S. 140 A. B.

Wägungen. Das wichtigste Instrument bei Ausführung quantitativer chemischer Messungen ist die *Wage*. Einige wohl zu beachtende Regeln über ihre Benutzung und Behandlung mögen hier folgen.

Behandlung der analytischen Wage.

1. Zu analytischen Wägungen verwendet man eine sog. „chemische“ Wage, mit Arrondierung des Ballons und der Schalen und einer Empfindlichkeit auf Teilmilligramme.

Man stellt zunächst die Wage mit den Fußschrauben nach dem an der Wage angebrachten Senkel oder einer eingesetzten Dosenlibelle ins Lot. Alsdann reguliert man mittels des drehbaren Fährchens oder der an den Enden des Balkens befindlichen Laufgewichte den Nullpunkt so, daß der Zeiger in der Ruhelage möglichst auf den mittlsten Teilstrich der Skala sich einstellt. Eine kleine Abweichung um einige Zehntel eines Teilstriches nach rechts oder links ist ohne Belang (siehe unter 1).

2. Gewichtsstücke wie Substanz dürfen nur bei *arrondierter* Wage aufgesetzt bzw. abgenommen werden.
3. Die zu wägende Substanz ist stets auf *die gleiche Seite* der Wage zu bringen. Man legt am bequemsten *die Substanz stets auf die linke, die Gewichtsstücke auf die rechte Seite*.

Durch Befolgung dieser Regel eliminiert sich der Einfluß etwaiger Hebelfehler der Wage.

4. Die Substanz ist *nie unmittelbar auf der Wage* zu wägen, sondern stets in einem passenden Gefäße. Man wiegt entweder zuerst das Gefäß, dann Gefäß + Substanz, oder aber zuerst Gefäß + Substanz und dann das Gefäß, nachdem die ganze Substanz oder ein Teil derselben aus demselben entnommen ist. Wie man auch verfährt, die Differenz beider Wägungen ist das Gewicht der zu verwendenden Substanz.

Bei Anwendung dieses Verfahrens wird eine falsche Lage oder eine etwaige Verschiebung des Nullpunktes, sofern letztere nur nicht zwischen zwei zusammengehörigen Wägungen erfolgt, einflußlos.

5. Man ermittelt das Gewicht der zu wägenden Substanz zunächst bis auf ein Zentigramm durch direkte Anlage der Gewichtsstücke auf die Schalen. Die Milligramme bzw. Teilmilligramme werden durch Verschiebung des Zentigrammstückens auf den geteilten Wagebalken bestimmt.
6. Für gewöhnliche chemische Wägungen genügt es, nach aufgelegten Gewichten das Gleichgewicht der Wage als hergestellt anzusehen, wenn der Zeiger nach jeder Seite um eine fast gleiche Anzahl Skalenteile ausschlägt. Diesen Zeigerausschlag beschränkt man zur endgültigen Einstellung auf die Gleichgewichtslage durch sorgfältiges und ruhiges Wiederauslösen der Wage auf höchstens drei Skalenteile nach jeder Seite hin. Hierbei dürfen die Wageschalen nicht pendeln.
7. Tiegel, Gläser u. dgl. dürfen beim Anbringen auf die Wage nie wärmer sein als die Luft des Wagekastens. Substanz wie Gewichte sind nie mit der Hand, sondern stets mit kleinen Metallzangen anzufassen.

Stets sind zwei Bestimmungen nacheinander auszuführen. Man wiederhole die Bestimmungen, falls die Genauigkeit der erhaltenen Resultate nicht befriedigt.

Bestimmung des Baryums, des Chlors, des Wassers im Baryumchlorid,
 $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq.}$

Man pulvert eine größere Menge (etwa 5–7 g) reines, kristallisiertes, unverwiltetes Salz in einer Reibschale, preßt das Pulver zur Entfernung der in den Kristallen etwa eingeschlossenen Feuchtigkeit mehrmals stark zwischen trockenem Filterpapier ab und bringt dasselbe dann sofort in ein kleines, mit Glasstopfen wohl zu verschließendes leichtes Wägegläschen. Aus diesem Gläschen werden die zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Substanzmengen durch Ausgießen und Zurückwägen des vorher gewogenen Gläschens entnommen. Dieses Verfahren verbürgt bei einer aufeinanderfolgenden Reihe von Bestimmungen die völlige Gleichmäßigkeit des Untersuchungsmaterials. Es ist bei allen quantitativen Analysen einzuschlagen.

a) Bestimmung des Baryums. Man löst etwa 0,6–0,7 g Salz in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser und erhitzt auf dem

Wasserbade oder einer Asbestplatte fast zum Sieden. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure, die in einem Reagierzylinder vorher zum Kochen erhitzt wurde, unter Umrühren in die Flüssigkeit. Nachdem die Mischung noch etwa eine Viertelstunde in mäßiger Wärme auf der Asbestplatte gestanden hat, wird der Niederschlag, der sich schwer kristallinisch und vollständig abgesetzt haben muß, auf ein mit Salzsäure und Flußsäure ausgezogenes Filter gebracht. Sodann wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige, in einem Reagierglas gesammelt aufzufangende Tropfen des Filtrats mit Baryumchlorid keine Reaktion mehr ergeben.

Man trocknet das Filter im Trichter im Wasserbadtrockenschrank und verascht dasselbe dann mit Inhalt in einem gewogenen, etwas hohen Porzellantiegel. Die Verbrennung des Filters ist vorzunehmen mittels nicht zu großer Flamme und bei schräggelegtem Tiegel. Nach dem vollständigen Erkalten des Tiegels im Exsiccator (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde) wird das Gewicht des Glührückstandes bestimmt.

b) **Bestimmung des Chlors.** Etwa 0,3–0,4 g Salz werden in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser gelöst; die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und so lange eine Lösung von Silbernitrat unter starkem Umrühren hinzugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, daß unter Klärung der Flüssigkeit der Niederschlag sich zusammenballt. Man setzt dann 1 cc Salpetersäure hinzu, läßt das gefällte Chlorsilber *im Dunkeln* mehrere Stunden lang absetzen, filtriert ab, ebenfalls unter möglichstem Ausschluß des Lichts, und wäscht mit heißem Wasser nach, bis im ablaufenden Wasser Salzsäure keine Trübung mehr hervorbringt.

Nach dem Trocknen des Filters im Wasserbadtrockenschrank bringt man die Hauptmenge des Chlorsilbers in ein mit einem schwarzen Glanzpapier sichendes Uhrglas, bedeckt letzteres mit einem trockenen Becherglase und verascht zunächst das Filter nebst den anhängenden Spuren von Chlorsilber in einem gewogenen Porzellantiegel über kleiner Flamme. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten im Tiegel mit je zwei Tropfen konzentrierter Salpeter- und Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit aus dem Wasserbade unter dem Abzuge verdampft. Alsdann bringt man die im Uhrglase befindliche *Hauptmenge des Chlorsilbers* sowie etwa auf dem Glanzpapier verstreute Anteile desselben in den Tiegel, erhitzt denselben vorsichtig so lange, bis die Masse *eben zu schmelzen beginnt* und wägt nach dem Erkalten.

c) **Bestimmung des Kristallwassers.** 1—1,5 g Substanz bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel, wägt wieder und erhitzt dann Tiegel mit Inhalt über einer kleinen Flamme sehr gelinde etwa 20 Minuten lang, so daß der Boden des Tiegels nicht zum Glühen kommt. Man läßt erkalten, wägt und wiederholt das Erhitzen und Wägen, bis *keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr zu konstatieren* ist. Der Gewichtsverlust ist Wasser.

Erläuterungen zu obigen Vorschriften. Zu a) Die beschriebene Art der Fällung des Baryumsulfats bezweckt die Erlangung eines grobkörnigen Niederschlags; aus kalter Flüssigkeit scheidet nämlich Baryumsulfat so feinpulverig aus, daß dasselbe durch die Filterporen hindurchgeht. Wir finden hier einen Spezialfall einer allgemeinen, für die quantitative Analyse sehr wichtigen Erscheinung: *Die Korngröße feiner Niederschläge wächst durch längeres Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit und Erhitzen.* — Die Veraschung des Filters bei möglichst niedriger Glühtemperatur soll eine Reduktion des SO_4Ba zu BaS durch die Filterkohle hintanhalten. Fürchtet man, daß eine solche doch eingetreten sei, so wird der Glührückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die über-schüssige Schwefelsäure, um Verspritzen und Verlust zu vermeiden, vorsichtig in einem v. Baboschen Lanthade abgeraucht.

Zu b) Durch das Licht wird AgCl zu Ag reduziert, und es entsteht dadurch Gewichtsverlust; eine geringfügige Reduktion, die sich fast nie vermeiden läßt, ist jedoch ohne nachweisbaren Einfluß. Wohl jedoch wird beim Veraschen des Filters durch die Filterkohle das dem Filter anhängende Chlorsilber fast völlig zu metallischem Silber reduziert, daher ist die nachträgliche Behandlung der Filterasche mit Salpetersalzsäure vorgeschrieben.

Zu c) Die Wasserbestimmung ist hier nicht eine direkte Wägung des abgeschiedenen Wassers, vielmehr eine Bestimmung des erlittenen Gewichtsverlustes. Derartige „*Differenzbestimmungen*“ kommen in der quantitativen Analyse häufig vor; der endgültige Ablauf des Vorganges läßt sich in solchen Fällen nur, wie auch oben vorgeschrieben, durch wiederholte Kontrollwägungen feststellen.

Berechnung der Analysen.

Die Berechnung quantitativer Analysen auf Grund der Beobachtungsergebnisse gestaltet sich im allgemeinen recht einfach.

Wir haben z. B. aus p g kristallisiertem Baryumchlorid bei obiger Baryumbestimmung P g Baryumsulfat abscheiden können. Es fragt sich zunächst, wieviel Gramm Baryum, das wir ja bestimmen wollen, in den gefundenen P g Baryumsulfat enthalten sind.

Da das Molekulargewicht des SO_4Ba 233,44 beträgt (siehe IV, Taf. 1) und in einer Grammolekel SO_4Ba ein Grammatom Ba

(Atomgewicht 137,37) enthalten ist, so erhalten wir die gesuchte Baryummenge x aus dem Ansatz

$$\frac{233,44}{\text{SO}_4\text{Ba}} : \frac{137,37}{\text{Ba}} = p : x$$

$$x = p \frac{137,37}{233,44} \quad (1)$$

Man will aber meist nicht die in den abgewogenen pg enthaltene Menge Baryum wissen, sondern die in $100g$ Chlorbaryum enthaltene, mit anderen Worten, man will den *Prozentgehalt* y des *kristallisierten Chlorbaryums an Baryum* kennen lernen.

Diesen findet man weiter mit Hilfe der einfachen Beziehung

$$p : x = 100 : y$$

also

$$y = 100 \frac{x}{p} \quad (2)$$

In dieser Weise lassen sich mit Hilfe der im Tabellenanhang aufgeführten Atom- bzw. Molekulargewichte der hier in Betracht kommenden Stoffe auch für die nachfolgenden Analysen die nötigen Rechnungen bequem durchführen.

Zahlenbeispiel.

Ein Zahlenbeispiel diene zur Erläuterung und gleichzeitig auch als Muster für die bei quantitativen chemischen Analysen gebräuchliche Art der Aufzeichnung der Beobachtungen



1. Baryumbestimmung.

Wäageglas mit Salz vorher	25,2312		
„ „ „ nachher	24,9125		
Angewendete Substanz . .	0,9217		
Tiegel + Deckel + SO_4Ba	15,8400		
„ „ „ leer	15,2560		
Gefunden SO_4Ba	0,5930	entspricht	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba } 0,3490 \\ \text{„ Ba } 56,1. \end{array} \right.$

2. Chlorbestimmung.

Wägegias mit Subst. vorher	24,9125	entspricht {	Cl 0,08963 % Cl 28,9.
„ „ „ nachher	24,3020		
Angewendetes BaCl_2 . . .	0,3105		
Tiegel + Deckel + AgCl	14,6220		
„ + „ „ leer	14,2595		
Gefunden AgCl	0,3625		

3. Wasserbestimmung.

Tiegel + Substanz	16,1540	
„ „	ber	11,5215
Angewendete Substanz	1,0325	
Tiegel + Substanz vor dem Glühen		16,1540
„ „	nach „ „	1. 15,9236
		2. 15,9120
		3. 15,9120
Gegebenen Wasser		0,2420
entspricht % Wasser		14,8.

Die

Anrechnung der Procentzahlen

ist, wie auch in diesem Beispiele geschehen, stets nicht weiter als bis auf die erste Dezimale anzuleihen bzw. auf diese abzurunden. Es entspricht dies der Erfahrung, daß mit mittlerer Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführte Analysen bei mehrfacher unabhängiger Wiederholung einer und derselben Bestimmung Abweichungen untereinander bereits in der ersten Dezimale des Procentgehaltes aufzuweisen pflegen. —

Die

Kontrolle der Richtigkeit

der gefundenen Analysenwerte kann auf verschiedene Weise erfolgen.

1. Analysiert man Salze von konstanter und bekannter Zusammensetzung, wie oben das kristallisierte Bariumchlorid, so läßt sich aus der Formel des Salzes der wirkliche Procentgehalt an Einzelbestandteilen berechnen und mit den gefundenen Procentgehalten vergleichen.

	Berechnet	Gefunden
	für $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Ba	50,21	51,1
Cl	29,02	28,1
H ₂ O	11,74	11,8
	100,00	91,8

2. Kennt man die Zusammensetzung der Substanz nicht, so versagt natürlich dieses Mittel. Werden in solchem Falle alle Bestandteile der Substanz bestimmt, so muß bei richtigem Verlauf der Analyse die Summe der gefundenen Procentzahlen die Zahl 100 ergeben; die Abweichungen von dieser Zahl heben ein Maß für die Genauigkeit der Analyse. Werden aber nicht alle, sondern nur einzelne Bestandteile bestimmt, so kann lediglich eine bei mehrmaliger Wiederholung der gleichen Bestimmung erzielte Übereinstimmung der Befunde eine gewisse Gewähr für die Richtigkeit der Analyse bieten.

Bestimmung des Kupfers im Kupfersulfat. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Man löst etwa 1–1,5 g kristallisiertes Kupfersulfat in einer Porzellanschale in etwa 200 cc Wasser, erhitzt die Lösung auf einer Asbestplatte beinahe zum Sieden und fügt dann unter Um-

rühren einige Kubikzentimeter reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Es fällt schwarzbraunes, sich rasch absetzendes Kupferoxyd. Man gießt die überschüssige Flüssigkeit, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter möglichst weit ab, durchmischt den Niederschlag in der Schale mit etwa 100 cc heißen Wassers, gießt nach dem Absitzen wieder durch das Filter und wiederholt dieses Auswaschen noch ein- oder zweimal. Endlich bringt man das Kupferoxyd auf das Filter und berieselt dort das Auswaschen mit heißem Wasser.

Sollten sich, was zuweilen vorkommt, Teilchen des Kupferoxyds durch Reiben mit einer Gummilafine aus der Schale nicht entfernen lassen, so löse man dieselben in einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, spüle diese Lösung unter Nachwaschen mit wenig Wasser in den gewogenen Porzellantiegel, in welchem man später das Glühen des Kupferoxyds vorzunehmen gedenkt, und verdampft die geringe Flüssigkeitsmenge *auf dem Wasserbade* zur Trockne. Beim späteren Glühen gehen die kleinen Mengen Kupfernitrat ohne weiteres in Kupferoxyd über.

Nach dem Trocknen des Filters nebst Inhalt wird, wie oben bei der Chlorsilberfällung beschrieben, die Hauptmenge des Kupferoxyds auf einem Uhrglase aufgehoben und zuerst im Tiegel das Filter verascht. Dann fügt man die Hauptmenge des Kupferoxyds hinzu und glüht gelinde (bei schwacher Röhrluft). Die Wägnug des CuO muß etwas rasch erfolgen, eventuell wiederholt werden, da Kupferoxyd leicht etwas Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Erläuterungen. Bei Fällung mit Natronlauge ist ein größerer Überschuß des Alkalis zu vermeiden, da in einem großen Überschuß von Alkali das Kupferoxyd zum Teil sich löst. — Das Auswaschen erfolgt in der Schale durch öfteres Abgießen, „Dekantieren“, da das durch Alkali gefällte Kupferoxyd hartnäckig etwas Alkali zurückhält, von welchem es durch bloßes Auswaschen *auf dem Filter* kaum befreit werden kann. — Das Glühen darf nicht bei zu hoher Temperatur vorgenommen werden, weil bei zu starkem Glühen sich leicht etwas Kupferoxydul, Cu_2O , bildet. — Die Fällungsoperation führt man in einer Porzellanschale, nicht in Glas aus, weil alkalische Flüssigkeiten das Porzellan viel weniger angreifen als das Glas; saure Lösungen verhalten sich gegenüber den beiden Gefäßmaterialien umgekehrt.

Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberchlorid, HgCl_2 .

Das Quecksilber soll in Quecksilbersulfid, HgS , übergeführt und als solches gewogen werden. Man löst etwa ein Gramm

rennes Quecksilberchlorid in etwa 20 cc Wasser, am besten in einem Kolbenverschen Kolben, läßt Schwefelwasserstoff ein und erhitzt nach eingetretener Fällung unter ständigem Weiterenhitzen von Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit sich geklärt und das Schwefelquecksilber sich völlig abgeschieden hat. Als dann filtriert man auf einem, am besten „geharteten“, vorher getrockneten und gewogenen Filter ab (s. unten). Nach dem völligen Auswaschen des Filterinhaltes (Pülung des Waschwassers mit Na_2Ag) wird das im Niederschlag befindliche Wasser durch mehrmaliges Auffüllen des Filters mit absolutem Alkohol verdrängt. Endlich wird Filter und HgS -Inhalt bei 105° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Eine Entwässerung des Niederschlags durch Glühen, wie bei den früheren Bestimmungen, ist in diesem Falle wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindungen natürlich ausgeschlossen.

Erläuterungen. Das Trocknen des zu wägenden Filters erfolgt mit Hilfe von zwei passenden, aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern, die durch eine ledernde Messingdrahtklemme zusammengepreßt werden können, oder auch in einem größeren weiten, mit Schliffstopfen versehenen Wägläschchen. Man trocknet im Luftbad bei 105° , etwa eine halbe Stunde, auf einem der Uhrgläser oder im offenen Wägläschen und schnebt beim Herausnehmen sofort mit der Klemme oder dem Stopfen. Nach dem Erkalten im Exsiccator wiegt man sogleich das Gewicht des ganzen Systems zu bestimmen; die ganze Operation des Trocknens, bei welcher wegen der *Hygroskopizität des Filterpapiers* mit besonderer Sorgfalt zu verfahren ist, wird sodann bis zur Erzielung der Gewichtskonstanz wiederholt.

Bestimmung der Phosphorsäure im Natriumphosphat. PO_4HNa_2 4,12 mg.

Die *Phosphorsäure* soll in Form von wasserfreiem Magnesiumphosphat, $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$, gewogen werden. Man löst etwa 0,6 bis 0,7 g unverwittertes Salz in etwa 50 cc Wasser auf und versetzt mit so viel Molybdänsäure, daß die in letzterer Lösung vorhandene Molybdänsäure etwa das 30fache der zu fällenden Phosphorsäure (P_2O_5) beträgt (s. Erläuterungen). Die Flüssigkeit wird mit dem gelben Niederschlag (Versuch 167) mehrere Stunden nicht höher als auf 60° erwärmt. Dann zieht man vorsichtig von der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit etwa 10 cc herans und erwärmt dieselben nach Zusatz von 5 cc Molybdänsäurelösung in einem Reagierzylinder noch einige Zeit. Scheidet sich dann kein Niederschlag mehr ab, so genügt die Molybdänsäurelösung und die Fällung ist beendet; andernfalls müßte der Inhalt

des Reagierzylinders zur Hauptmenge zurückgegeben und diese von neuem mit Molybdänlösung versetzt werden. Man filtriert den Ammoniumphosphomolybdatniederschlag ab und wäscht ihn mit der zur Fällung benutzten Molybdänlösung, die man vorher auf das Fünffache ihres Volums mit Wasser verdünnt hat, aus.

Alsdann wird derselbe auf dem Filter in erwärmtem, etwa 2–3 prozentigem Ammon aufgelöst, das Filter gut ausgewaschen, wobei man durch jedesmaliges vollständiges Ablautenlassen Sorge trägt, mit möglichst wenig Waschlösung auszukommen, und das gesamte Filtrat *tropfenweise* mit einer zur Anfüllung der Phosphorsäure genügenden Menge Magnesiamischung (Versuch 16b) versetzt. Während des Ausfällens ist stets umzurühren, jedoch ohne daß die Wände des Fällungsgefäßes mit dem Glasstab berührt werden. Man bringt dann noch etwa $\frac{1}{4}$ des Volums der gesamten Flüssigkeit an starker Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,917, Ammongehalt 25%) hinzu und überläßt das wohlbedeckte Gemisch 12 Stunden sich selbst. Der schwere kristallinische Niederschlag ($\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg} + 6\text{aq}$) wird abfiltriert, mit Hilfe der bereits durchgelaufenen Flüssigkeit vollständig auf das Filter übergeführt und dann mit etwa 2 prozentiger Ammonlösung ausgewaschen, bis im Filtrat nach Übersättigung mit Salpetersäure Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr liefert.

Nach dem Trocknen bringt man Niederschlag mit Filter in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt das Ganze mit zuerst recht kleiner Flamme längere Zeit und steigert erst allmählich die Temperatur zur vollen Glühhitze. Sollte das restierende Magnesimpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$ nicht vollständig weiß sein, so ist dasselbe mit konzentrierter Salpetersäure zu befeuchten, auf dem Wasserbade einzutrocknen und mit angelegtem Deckel von neuem zu glühen. Eine Wiederholung dieses Verfahrens führt sicher zum Ziele.

Aus dem Gewicht des Magnesimpyrophosphats, $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$, kann die vorhandene Phosphorsäure entweder als *Isolhydrat*, P_2O_5 , berechnet werden, wie meist üblich, oder auch als PO_4 , als *Phosphatjon*.

Erläuterungen. Ein Gramm kristallisiertes Natriumphosphat mit etwa 0,2 g P_2O_5 würde, wie sich aus der Formel des *Ammoniumphosphomolybdates* ergibt, von einer Ammonmolybdatlösung, die, wie üblich, im Liter 60 g dieses Salzes, also etwa 50 g Molybdänsäure enthält, rund 100 cc zur Fällung gebrauchen.

B. Einige in der Medizin häufiger angewendete physikalisch-chemische Messungen.

I. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen.

Allgemeines über den osmotischen Druck.

Osmotischer Druck. Bringt man die Lösung irgendeines chemischen Körpers mit ihrem reinen Lösungsmittel so zusammen, daß beide durch eine „semipermeable“ Scheidewand getrennt sind, d. h. durch eine Scheidewand, die nur das reine Lösungsmittel durchläßt, nicht aber den gelösten Stoff, so beobachtet man eine eigentümliche Druckerscheinung. Dieser Druck tritt an der absperrenden Scheidewand manometrisch meßbar auf; man nennt ihn den *osmotischen*.

Der osmotische Druck folgt erfahrungsgemäß genau den Gasgesetzen von Boyle und Gay Lussac. Eine in einem bestimmten Volumen Lösungsmittel gelöste Stoffmenge übt in der Lösung genau denselben osmotischen Druck aus, wie ihn dieselbe Stoffmenge als Gasdruck ausüben würde, wenn man sie innerhalb eines leeren Raumes von der Größe des Volums der Lösung vergasen würde.

Die für gasförmige Körper aufgestellte Avogadro'sche Hypothese kann man daher ohne weiteres auf gelöste Körper übertragen: In gleichen Räumen der Lösungen verschiedener Körper sind gleiche Anzahl Moleküle enthalten, vorausgesetzt, daß diese Lösungen mit gleichem Lösungsmittel hergestellt sind und gleichen osmotischen Druck und gleiche Temperatur haben.

Löst man daher umgekehrt in gleichen Mengen eines bestimmten Lösungsmittels von verschiedenen chemischen Körpern eine gleiche Anzahl Moleküle auf, oder was dasselbe bedeutet, gleiche Submultipla eines Mols, so zeigen alle diese verschiedenen Lösungen gleichen osmotischen Druck.

Gefrierpunktserniedrigung. Dem in der Lösung herrschenden osmotischen Druck ist nun proportional die Änderung des Gefrierpunktes, die man an einer Lösung gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels beobachtet. Deswegen gilt der vorge Satz ebenso gut, wenn man an Stelle des „gleichen osmotischen Drucks“ setzt „gleiche Gefrierpunktsänderungen“.

So sinkt der Gefrierpunkt von wässrigen Lösungen, wenn in einem Liter Wasser ein Mol irgendeiner Substanz gelöst wird, stets gleichmäßig um 1,85°. Diese Konstante, die für andere Lösungsmittel andere Werte annimmt, bezeichnet man als die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ für Wasser.

Anwendungen der Sätze. Beide Eigenschaften, der osmotische Druck wie die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, sind also ihrer Höhe nach nur abhängig von der Zahl, sie sind unabhängig von der chemischen Natur der gelösten Moleküle. Eine Messung des osmotischen Drucks oder einer, bequemer als diese ausführbare Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung läßt daher allgemein, gleichgültig um

welchen chemischen Körper es sich handelt, entweder die *Zahl* der in einem bestimmten Volumen Lösung gelösten Molekeln finden, die *Molekularkonzentration der Lösung*, oder auch, wenn man die Gesamtmasse der gelösten Molekeln kennt, das *relative Gewicht der Einzelmolekel* des gelösten Stoffes erschließen, dessen *Molekulargewicht*.

Ausführung der Bestimmung.

Wie die Gasgesetze, so sind auch die Gesetze des osmotischen Drucks „*Grenzesetze*“, und wie jene streng nur für „ideale“ Gase gelten, also für solche Gase, die von ihrem Verflüssigungszustande weit entfernt sind, so gelten diese nur für verdünnte Lösungen. Will man daher aus Bestimmungen von Gefrierpunktsniedrigungen Schlüsse auf die Molekelzahl des gelösten Stoffes ziehen, so können nur *verdünnte Lösungen* in Betracht kommen. Bei diesen ist aber die Gefrierpunktsniedrigung, die ja ihrer absoluten Höhe nach im allgemeinen proportional der Konzentration der Lösung ist, nur klein, und man bedarf zu ihrer Bestimmung feiner Temperaturnessungen und zweckmäßig angeordneter Apparate. Solcher Hilfsmittel gibt es nun viele; für den gewöhnlichen Gebrauch sind die von Beckmann angelegenen Apparate bzw. Thermometer die empfehlenswertesten.

Notwendige Apparate. Beckmannscher Gefrierapparat (Fig. 1), bestehend aus einem Gefrierrohr, durch dessen Öffnung ein Beckmannsches, in $\frac{1}{100}^{\circ}$ geteiltes Thermometer mit Ablesevorrichtung und ein Platinhaufrührer eingesetzt werden können. Das Gefrierrohr steckt in einem Luftrohr und dieses wieder in dem äußeren Gefäß mit großem Rührer für die Kühlflüssigkeit. Thermometer für die Kühlflüssigkeit in $\frac{1}{2}^{\circ}$ geteilt. Reagenzglas mit runden Stückperlen von 2 bis 3 mm Durchmesser oder ein „Impfstift“ (siehe a. 2).

a) Vorarbeiten.

1. Man stellt das Quecksilber des Beckmannschen Thermometers zunächst auf passende Höhe ein. Hierzu verfährt man folgendermaßen: Durch vorsichtiges Erwärmen vereinigt man das Quecksilber des unteren Gefäßes mit einem Teil des Quecksilberinhalts des oberen Gefäßes; dann beläßt man das Instrument in einem größeren, auf einer Temperatur von $+3$ bis $+4^{\circ}\text{C}$ gehaltenen Wasserbade etwa zehn Minuten lang und schlenkert noch innerhalb des Bades das überschüssige Quecksilber in das obere Thermometergefäß hinein.
2. Man benetzt in einem Reagierzylinder einige Trockene Streckperlen mit Wasser und läßt die in den Hohlungen verbleibende kleine Menge Flüssigkeit durch kräftiges Abkühlen erstarren. An Stelle der „Impfperlen“ kann auch ein „Impfstift“ treten, ein in eine kleine, nicht zu enge Kapillare angezogenes Glasrohr, in dem und an dessen Spitze mit Wasser zum Gefrieren bringl. Das Röhrchen mit den Perlen oder dem Impfstift wird im Kühlgefäß des Apparats angehängen (s. Fig. 1).

3. Man bringt in das äußere Gefäß des Apparats ein Gemenge aus zerkleinertem Eis und Wasser und setzt unter Umrühren so viel rohes Kochsalz zu, daß die Temperatur -3 bis -5° wird. Während der Bestimmung ist die Temperatur des Bades stets zu überwachen und durch Zusatz von Eis und Kochsalz auf ungefähr -3° zu halten.

b) Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Wassers.

1. In das Gefrierrohr bringt man 10–15 cc reines, vorher ausgekochtes, destilliertes Wasser bzw. so viel, daß das ganze Quecksilbergefaß des Thermometers sich davon bedeckt.
2. In das Gefrierrohr wird Rührer und Thermometer eingeführt — letzteres darf nicht an den Boden des Gefrierrohres anstoßen — und das Ganze zum Abkühlen zunächst *direkt* in die Kühlflüssigkeit eingeführt. Sinkt der Quecksilberfaden bei ständigem Rühren nicht mehr, so setzt man das rasch abgetrocknete Gefrierrohr in den in der Kühlflüssigkeit hängenden Luftmantel ein. Die Flüssigkeit ist jetzt unterkühlt. Bei stetigem weiteren Rühren scheidet sich Eis aus und das Thermometer steigt plötzlich an zu einem *konstant bleibenden Maximum*. Dies ist mit der am Thermometer gleitenden Lupe auf Tausendstel Grade abzulesen; es ist der angenäherte Gefrierpunkt des Wassers. Tritt das Ansteigen nicht von selbst ein, so wirft man durch den Seitentubus des Gefrierrohres eine Impfpurle mittels eines Holzstäbchens ein oder man hebt den Platinrührer in die Höhe des Seitentubus, berührt ihn mit dem Impfstift und führt ihn sofort zu weiterem Rühren in das Wasser zurück.
3. Man nimmt das Gefrierrohr aus dem Luftmantel, lüft das ausgeschiedene Eis mittels der Handwärme *eben auf*, setzt das Gefrierrohr sofort in den Luftmantel ein und wiederholt



Fig. 1.

den Versuch unter ständigem Rühren. Man läßt jetzt die Temperatur des Wassers nicht weiter sinken, als bis $0,5-1^{\circ}$ unter den in 2. annähernd gefundenen Gefrierpunkt, hält also die Unterkühlung möglichst niedrig, läßt dann *sofort* und beobachtet wieder unter ständigem Rühren das konstante Maximum.

4. Man wiederholt den Versuch unter gleichen Bedingungen. Die Bestimmungen unter 3. und 4. müssen innerhalb $\frac{1}{100}$ Grades übereinstimmen. Das Mittel derselben ist der *genaue Gefrierpunkt des Wassers* t_0 .

Bei diesen aufeinanderfolgenden Bestimmungen beobachtet man zuweilen, daß bei jeder neuen Bestimmung der Gefrierpunkt des Wassers steigt. Der Grund dafür liegt darin, daß im gewöhnlichen destillierten Wasser häufig Kohlensäure gelöst ist. Wie alle gelösten Stoffe erniedrigt sie den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Bei den Wiederholungen des Versuchs entweicht sie allmählich durch das Rühren und damit steigt der Gefrierpunkt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ist in 1. die Anwendung ausgekochten Wassers vorgeschrieben. Noch besser wendet man, wenn vorhanden, das Wasser von hoher Reinheit an, wie man es sich zu Leitfähigkeitsmessungen darzustellen pflegt.

c) Bestimmung des Gefrierpunkts der Lösung.

Nachdem Thermometer und Kühler entfernt und abgetrocknet sind, wird das Gefrierrohr entleert, mit der vorher fertiggestellten Lösung ausgespült, dann mit 10—15 cc Lösung beschickt und nach Einführung von Thermometer und Rührer die Versuche genau wie beim reinen Wasser ausgeführt, mit einer schließlichen Unterkühlung von höchstens 1° .

Beim Gefrieren stellt sich in diesem Falle *kein konstant bleibendes Maximum* ein; das Thermometer zeigt vielmehr beim Ansteigen nach der aufgehobenen Unterkühlung zunächst ein Maximum und dann ein allmähliches Sinken. Infolge der fortschreitenden Eisabscheidung steigt nämlich die Konzentration der Lösung, und damit sinkt naturgemäß stetig der Gefrierpunkt. Der beobachtete *höchste Stand des Thermometers* ist daher der *Gefrierpunkt der Lösung* t_1 . Die Differenz t_1 bis t_0 ist die Gefrierpunktniedrigung Δ .

Durch Eisausscheidung ändert sich also die Konzentration der Lösung und diejenige Lösung, an der man den Gefrierpunkt findet, ist in *Wirklichkeit etwas stärker*, als die Lösung wie sie vor dem Versuche hergestellt war. Dieser Fehler ist dann geringfügig, wenn man

das Quantum des ausgeschiedenen Eises klein hält. Da die Menge des ausgeschiedenen Eises direkt proportional der Unterkühlung der Flüssigkeit ist, so hat man, wie auch oben vorgeschrieben, bei den endgültigen Versuchen die *Unterkühlung klein* zu halten, gegebenenfalls durch Höbertemperaturen der Kuhlflüssigkeit.

Zahlenbeispiel.

Gefrierpunktserniedrigung einer Natriumchloridlösung.

10,00 g reines, schwarz gefärbtes NaCl wurden mit einem Liter Wasser übergossen und gelöst.

An der Lösung fand sich:

Gefrierpunkt der Lösung am Beckmannschen Thermometer $2,033^{\circ}$

Gefrierpunkt des reinen Wassers am „ „ $2,315^{\circ}$

Gefrierpunktserniedrigung der Lösung $0,588^{\circ}$

Verwendungen der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

a) Berechnung des Molekulargewichts der gelösten Substanz.

Nach den oben (S. 169) gemachten Auseinandersetzungen gilt allgemein

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung = Konstante = K .

Diese Konstante hat für jedes Lösungsmittel einen besonderen Wert; für den speziellen Fall des Wassers nimmt sie, bezogen auf ein Liter Wasser, wie oben bereits angeführt, den Wert an

$$K = 1,85^{\circ}.$$

Diese molekulare Gefrierpunktserniedrigung, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung, die durch *eine*, in einem Liter Wasser gelöste *Gramm-molekel* Substanz hervorgerufen wird, ist aber nichts anderes als die Gefrierpunktserniedrigung E , die man hervorbringen kann durch eine Lösung, die *ein Gramm* Substanz auf ein Liter Wasser enthält, multipliziert mit dem Molekulargewicht M der gelösten Substanz.

Es gilt also

$$E \cdot M = K, \text{ bzw. für Wasser } = 1,85.$$

Daraus aber folgt

$$M = \frac{1,85}{E} \quad (1)$$

Mißt man also die Gefrierpunktserniedrigung an einer einpromilligen Lösung = E , so läßt Formel (1) sofort daraus das Molekulargewicht berechnen.

Meist löst man aber nicht gerade 1 g, sondern eine davon abweichende Menge, p g, in einem Liter Wasser auf. Die an einer solchen Lösung gefundene Gefrierpunktserniedrigung Δ ist aber $\Delta = E \cdot p$ und damit wird (1) zu

$$M = \frac{1,85 \cdot p}{\Delta} \quad (2)$$

Zahlenbeispiel.

Obige Natriumchloridlösung enthält gemäß Herstellung auf ein Liter Wasser 10 g NaCl = p . Die Gefrierpunktserniedrigung fand sich $\Delta = 0,588^{\circ}$.

Das Molekulargewicht des NaCl in der wässrigen Lösung ist also nach (2)

$$M = \frac{1,85 \cdot 10}{0,588} = 31,46$$

Gegenüber dem aus Beobachtungen anderer Art zweifellos feststehenden Molekulargewicht des NaCl = 58,46 erscheint diese Zahl außerordentlich niedrig. Dies ist, wie Gl. (2) unmittelbar zeigt, dadurch bedingt, daß eben die gefundene *Depression* *außerordentlich hoch* ist. In der Tat ist eine abnorme Höhe der Gefrierpunktserniedrigung oder, was dasselbe sagt, eine *abnorme Höhe des osmotischen Drucks* eine charakteristische Eigentümlichkeit der *Elektrolyten* in wässriger Lösung.

Untersucht man hingegen einen *Nichtelektrolyten* wie Rohrzucker, Mannit osf. in dieser Weise, so findet sich aus der Gefrierpunktserniedrigung dessen „normales“ Molekulargewicht.

Eine solche *Erhöhung des osmotischen Drucks* bei *Elektrolyten* deutet aber, nach Analogie der Verhältnisse in Gasen, auf *Dissoziation* hin. Denn auch an einem Gase, das dissoziiert, wie z. B. NH_4Cl -Dampf in NH_3 und HCl , beobachten wir bei konstant gehaltenem Gasvolumen eine *Erhöhung des Gasdrucks*, entsprechend der durch den Zerfall hervorgerufenen Erhöhung der Molekelzahl im gleichbleibenden Gasraum. In der Tat hat die obige abnorm hohe Gefrierpunktserniedrigung der Elektrolyte in erster Reihe mit dazu geführt, in wässrigen Lösungen eine Dissoziation, einen Zerfall derselben anzunehmen, d. h. sie führte zur *Theorie der elektrolytischen Dissoziation* [hierüber siehe (52)].

b) Berechnung des Betrages der Ionenspaltung eines gelösten Elektrolyten.

Zerfällt von einem Mol eines *binären* Elektrolyten (vom Typus des NaCl, NO_3Ag osf.)*), ein Bruchteil γ in Ionen, so bilden

*) Bei einem Elektrolyten, der in *mehr als 2*, allgemein in n Ionen zerfällt, wird die im Text jetzt folgende Formel zu

$$1 - \gamma + n\gamma = 1 + (n - 1)\gamma \text{ Mol.}$$

sich 2γ Ionen, und $1 - \gamma$ Mol bleibt unzerfallen. Nach eingetretener Dissoziation ist also 1 Mol vermehrt auf

$$1 - \gamma + 2\gamma = 1 + \gamma \text{ Mol.}$$

Die entstandenen Ionen fungieren der Theorie nach als selbständige Molekeln. Die Gefrierpunktniedrigung einer Lösung (bzw. der osmotische Druck) ist aber direkt proportional nur der Zahl der gelösten Molekeln, unabhängig von der Natur der Molekeln. Es gilt also die Beziehung

$$\Delta_o : \Delta = 1 : 1 + \gamma$$

wenn man mit Δ die Gefrierpunktniedrigung bezeichnet, die die Lösung eines binären Elektrolyts zeigt (mit $1 + \gamma$ Gesamtzahl Molekeln), mit Δ_o aber die Gefrierpunktniedrigung, die der Elektrolyt zeigen würde, wenn keine Ionenspaltung in ihm eintrete.

Hieraus ergibt sich für die Gesamtzahl der aus einem Mol durch die Spaltung entstandenen Mole

$$1 + \gamma = \frac{\Delta}{\Delta_o} \quad (3)$$

und der relative Betrag der Ionenspaltung, der Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{\Delta - \Delta_o}{\Delta_o} \quad (4)$$

Zahlenbeispiel.

Für die obige NaCl-Lösung würde, mit dem bekannten Molekulargewicht des NaCl = 58,10, ohne Ionenspaltung, nach Gl. (2) gelten:

$$58,10 = \frac{1,85 \cdot 10}{\Delta_o}$$

$$\Delta_o = 0,310^0$$

Gefunden wurde aber im Versuche

$$\Delta = 0,588^0.$$

Es entstehen also nach Gl. (3) in einer Chloridnatriumlösung dieser Konzentration durch die Ionenspaltung aus je einem Mol NaCl

$$1 + \gamma \text{ Mol} = \frac{0,588^0}{0,310^0} = 1,891 \text{ Mole (NaCl-Molekeln, Na}^+ \text{ und Cl}^-).$$

Hieraus oder auch direkt aus Gl. (4) folgt

$$\alpha = \frac{0,588^0 - 0,310^0}{0,310^0} = 0,891$$

Es sind also, prozentisch gerechnet, in dieser Lösung von je 100 Molen NaCl 80,1 Mole in Na⁺ und Cl⁻ zerfallen, 13,9 Mole sind demnach unzerlegt geblieben.

Mit diesen Zahlen läßt sich weiter der absolute Gehalt an den drei Molekelarten in Molen auf ein Liter Wasser in der betreffenden Lösung berechnen.

Auf ein Liter Wasser waren gelöst 10,00 g Chlornatrium, also
 $\frac{10,00}{58,47} = 0,171$ Mole Natriumchlorid.

Hieraus sind gebildet

$$0,171 \cdot 0,801 = 0,137 \text{ mol Cl}^-$$

$$0,171 \cdot 0,801 = 0,137 \text{ mol Na}^+$$

$$0,171 - 0,137 = 0,024 \text{ mol NaCl in undissoziiertem Zustand.}$$

Oder, nicht in Molen, sondern in Gramm ausgedrückt, durch Multiplikation mit den betreffenden Verbindungsgewichten,

$$0,137 \cdot 35,46 = 5,210 \text{ g Cl}^-$$

$$0,137 \cdot 23,00 = 3,388 \text{ g Na}^+$$

$$0,024 \cdot 58,47 = 1,402 \text{ g undissoziiertes NaCl}$$

in Summa 10,00 g.

c) Berechnung der „osmotischen Konzentration“ einer Lösung aus mehreren Komponenten.

Die obigen Berechnungen unter a und b betrafen nur einen gelösten Elektrolyten und man konnte das von ihm auf ein bestimmtes Volumen Wasser entfallende Gesamtgewicht. In der Medizin unterliegen aber meist solche Lösungen der Beurteilung, die mehrere Elektrolyte enthalten und daneben noch Nichtelektrolyte. So finden sich im Serum des Blutes von Elektrolyten in der Hauptsache Natriumchlorid und Natriumkarbonat vor, von Nichtelektrolyten in der Hauptsache Eiweißsubstanzen. Jede von diesen Substanzen übt einen gesonderten Einfluß auf die Gefrierpunktsniedrigung aus.

Führt man an einer derartigen gemischten Flüssigkeit eine Gefrierpunktsbestimmung aus, so ergibt diese uns unmittelbar nur summarisch die sog. „osmotische Konzentration“ der Flüssigkeit, d. h. die Gesamtanzahl Grammolekeln, die auf 1000 g Wasser darin vorhanden sind. Um diese zu finden, hat man nur die gemessene Depression Δ durch die Konstante der molekularen Gefrierpunktsniedrigung des Wassers 1,85° zu dividieren. Denn da 1,85° allgemein die Gefrierpunktsniedrigung einer Lösung ist, die ein Mol auf 1000 g Wasser enthält, so gibt der Quotient $\Delta/1,85$ ohne weiteres die gesuchte Zahl der Molen, die in der untersuchten Lösung auf 1 Liter Wasser kommen, unabhängig von der chemischen Natur dieser gelösten Molekeln.

Ein Serum zeige z. B. die Gefrierpunktsniedrigung $\Delta = 0,527^\circ$. Dann sind in dem Serum enthalten auf 1000 g Wasser $0,527/1,85 = 0,285$ Mol gelöste Substanz. Aber wieviel von diesen 0,285 Molen auf unzerlegtes NaCl bzw. CO_2Na_2 entfällt, wieviel ferner auf die Ionen dieser Salze oder auf die Eiweißsubstanzen kommt, das lehrt uns die Gefrierpunktsniedrigung nicht.

Zuweilen mag die Kenntnis dieser „osmotischen Konzentration“ genügen, und man muß sich, besonders in der Medizin, häufig damit begnügen, da man weder die Menge der einzelnen, in Ionen sich spaltenden Elektrolyte kennt, noch die Menge der vorhandenen Nichtelektrolyte. Will man jedoch genaueren Einblick in die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten haben, so bedarf es noch chemisch-analytischer Ermittlungen der Masse der einzelnen Salze bzw. noch einer Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung zur Feststellung ihrer Ionenkonzentrationen. Die *Differenz* zwischen diesen *Teilanteilen* und der aus der Gefrierpunktsniedrigung sich ableitenden *gesamten osmotischen Konzentration* ergibt dann die Molmenge der Nichtelektrolyte. Ein genaueres Eingehen auf das etwas komplizierte Versuchs- und Rechenungsverfahren verbietet sich an dieser Stelle; es genüge der Hinweis, daß in der Medizin zur Erörterung wichtiger Fragen aus dem Gebiet der Physiologie und Pathologie derartige Untersuchungen häufiger angestellt werden.

2. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

Allgemeines über optische Drehung und Polarisationsapparate.

Polarisiertes Licht. Vom gewöhnlichen Lichte nehmen wir an, daß in ihm die Schwingungen der Lichtäthertheilchen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes erfolgen, in ebenen *Klaren* und in schnell nach allen Richtungen hin wechselnden Lagen. Durch gewisse Mittel gelingt es nun, diese Schwingungen gleichmäßig zu richten: sie erfolgen dann alle geradlinig *linear* und zugleich in *einer Ebene*, die *stets in derselben Lage verbleibt*. Einen so gerichteten Strahl nennt man einen linear „*polarisierten*“. Die Ebene bestimmter Lage, in der alle Schwingungen im polarisierten Strahl stattfinden, heißt die *Schwingungsebene* oder die *Polarisationsebene* dieses Strahles.

Herstellung des polarisierten Lichtes. Ein linear polarisierter Lichtstrahl läßt sich auf verschiedene Art erzeugen, durch Spiegelung an ebenen Flächen, oder durch einfache Brechung, oder durch Doppelbrechung in Kristallen. Für praktische Zwecke kommt nur die Verwendung von Kristallen in Betracht und die gewöhnlichen Hilfsmittel zur Herstellung polarisierten Lichtes sind passend vorgerechnete *Kalkspatrhomboider*. Man nennt diese *Polarisationsprismen* und bezeichnet sie meist, nach dem Erfinder des ersten derartigen Prismas, Nicol, als *Nicolsche Prismen* oder kurzweg als *Nicols*. (Näheres über die Konstruktion der Polarisationsprismen siehe in den Lehrbüchern der Physik.)

Optisches Drehungsvermögen. Manche Stoffe, besonders Kohlenstoffverbindungen, besitzen nun die Eigenschaft, daß sie, wenn sie in flüssigen oder durch ein Lösungsmittel verflüssigten Zustände von linear polarisiertem Lichte durchstrahlt werden, alsdann die Polarisationsebene dieses Lichtes um einen gewissen Winkel aus ihrer ursprünglichen Lage heranstreihen, manche nach der rechten, manche nach der linken Seite hin. Diese Eigenschaft bezeichnet man als *optische Aktivität*, oder als *Zirkularpolarisation*, oder als *optisches Drehungsvermögen*, und die Stoffe, denen sie zukommt, heißen *optisch aktive*.

Die Größe der Ablenkung des polarisierten Lichtes ist bei den verschiedenen optisch aktiven Substanzen unter sonst gleichen äußeren Umständen sehr verschieden. Für eine und dieselbe aktive Substanz aber hängt sie ab von der Anzahl der Moleküle, die von polarisiertem Lichte durchstrahlt wurden, d. h. von der Dicke der Flüssigkeitsschicht und weiter noch von der *Konzentration der Lösung*, also von deren Gehalt an aktiver Substanz in der Volumeneinheit.

Aus diesen Sätzen ergibt sich nun umgekehrt die Möglichkeit, den unbekannten Gehalt einer Lösung an aktiver Substanz zu ermitteln durch Messung der von dieser Lösung hervorgerufenen Ablenkung der Polarisationsebene (*Polarimetrische Analyse*).

Solche Messungen werden in der Chemie sehr häufig ausgeführt, für medizinische Zwecke beispielsweise zur Bestimmung des Harnzuckers, Eiweißes, Glykogens usw. Man benutzt hierzu besondere Apparate, die *Polarisationsapparate*.

Polarisationsapparate.

Der Hauptteil aller Polarisationsinstrumente sind zwei einander gegenübergestellte Nicols: der eine, der Lampe zunächst stehende, das polarisierte Licht erzeugende ist der *Polarisator* N_1 (Fig. 2), der



Fig. 2

andere der *Analysator* N_2 . Steht der kristallographische „*Hauptschnitt*“ — die Richtung, in welche die kristallographische Hauptachse des Kristalls hineinfällt — des Analysators parallel zum Hauptschnitt des Polarisators, so geht alles vom Polarisator kommende polarisierte Licht ganz unabsorbiert durch den Analysator hindurch; das Gesichtsfeld erscheint im Auge *hell*, und zwar im Maximum der Helligkeit. Dreht man den Analysator um 90° um seine Längsachse, stehen also die Hauptschnitte *senkrecht* zueinander, sind demnach, wie man zu sagen pflegt, die Prismen *gekreuzt*, so wird hingegen vom Analysator gar kein Licht durchgelassen, das Gesichtsfeld ist *dunkel*; in Mittelstellungen des Analysators beobachtet man mittlere Helligkeiten. Dies *Maximum der Dunkelheit* ist der *Nullpunkt* des Apparats. Über die Bedeutung von Prisma N_2 s. S. 180.

Wird nun eine aktive Substanz zwischen die gekrenzten Prismen eingeschaltet, so dreht diese die Polarisationssebene des vom Polarisator kommenden Lichtes. Es erfolgt eine Aufhellung des vorher dunkeln Gesichtsfeldes, und man muß jetzt den Analysator um einen gewissen Betrag, sei es nach rechts, sei es nach links, drehen, um das alte Maximum der Dunkelheit, die Nullage, wieder hervorzubringen. *Dieser Winkel der Drehung des Analysators ist aber gleichzeitig der Winkel, um den die aktive Substanz die Ebene des polarisierten Lichtes gedreht hatte.*

Halbschattenprinzip. Da die genaue Einstellung auf das Maximum der Dunkelheit für das Auge immerhin schwierig ist, hat man Halbschatten gesucht und auch gefunden, diese Einstellung zu erleichtern. Von diesen Hilfsmitteln hat sich die Anwendung des sogenannten „Halbschattenprinzips“ am meisten bewährt.

Zerlegt man das Gesichtsfeld des Apparates durch eine vertikale Trennungslinie in zwei Hälften und sorgt weiter dafür, daß in beiden Hälften des Gesichtsfeldes die Schwingungsebenen des aus dem Polarisator austretenden Lichtes um einen kleinen Winkel ϵ gegeneinander geneigt sind (Fig. 3, I, II, ol und or, wo die Spitze des Winkels bedeutet), so beobachtet man mit dieser Anordnung folgende Erscheinungen.

Bei gekrenzten Strahl, an der Analysatorhauptsehnitt so senkrecht zur Mittellinie des Winkels ϵ (Fig. 3, II) steht, tritt jetzt natürlich keine völlige Verdunkelung mehr ein. Beide Gesichtsfeldhälften werden vielmehr nur zum größten Teil verdunkelt. Diese mäßige Verdunkelung, diese „Beschattung“, ist in beiden Hälften die gleiche, denn ol und or machen ja mit or bzw. deren Verlängerung einen gleichen Winkel. Dieser Punkt der gleichmäßigen Beschattung ist der Nullpunkt, der jetzt an Stelle des früheren Dunkelheitsmaximums getreten ist.

Diese Nullage läßt sich sehr leicht einstellen, denn sobald der Analysator von der Lage or in II nur wenig abweicht, so treten auffällige Kontrastercheinungen im Gesichtsfelde auf. Wird er um einen kleinen Winkel nach links gedreht (Fig. 3, I), so gelangt sein Hauptschnitt in senkrechte Stellung zu ol: das ganze, die linke Gesichtsfeldhälfte füllende polarisierte Licht wird ausgelöscht, die linke Seite erscheint dunkel, die rechte aber aufgehellt. Bei einer kleinen Drehung des Analysators nach rechts vollzieht sich die gleiche Erscheinung, nur umgekehrt (Fig. 3, III). Zwischen diesen beiden, gerade durch den Kontrast der Felder leicht aufzufindaren Stellungen des Analysators, liegt die gesuchte Mittellage II.

Halbschattenapparate. Die oben aufgestellte Grundforderung des Halbschattenprinzips, daß im Gesichtsfelde zwei um einen kleinen Winkel gegeneinander geneigte Schwingungsebenen des polarisierten Lichtes vorhanden sein müssen, ist konstruktiv auf mannigfache Art verwirklichtbar.



Fig. 3

Die einfachste Vorrichtung hierzu ist ein Cornusches Prisma, das man an Stelle des *Polarisators* setzt. Ein solches Prisma ist ein gewöhnlicher Nicol, der der Längsachse nach mitten durchgeschnitten wird. Jede der beiden Schnittflächen schleift man keilförmig um einen Winkel von $2\frac{1}{2}^\circ$ ab und kittet sie in alter Stellung wieder zusammen. Dann sind in beiden Hälften des Prismas die Hauptschnittebenen und damit auch die Polarisationssebenen des Lichts um einen Winkel von $2 \times 2\frac{1}{2} = 5^\circ$ geneigt und dieser Winkel ist eben der Halbschattenwinkel. Das Cornusche Prisma ist leicht herstellbar und wird häufig bei billigeren Apparaten verwendet. Es hat den Nachteil, daß der Halbschattenwinkel seiner Größe nach unveränderlich ist (s. unten).

In einem anderen, dem Laurentschen Apparat, kommt der Halbschattenwinkel durch eine optische Vorrichtung zustande, und zwar durch eine unmittelbar hinter dem Polarisator eingeschobene, das Gesichtsfeld *halb deckende* Quarzplatte von bestimmter Dicke, die Laurentsche Platte. Beim Laurentschen Apparat können leicht konstruktive Fehler vorkommen; er wird in neuerer Zeit seltener angewendet.

Am vollkommensten ist das Halbschattenprinzip realisiert in dem zu wissenschaftlichen Zwecken augenblicklich ausschließlich angewendeten

Lippichschen Halbschattenapparat.

In diesem Apparat (Gesamtabbildung Fig. 4) ist hinter das große Polarisationsprisma N_1 (Fig. 2) noch ein kleines Polarisationsprisma, das „Halbprisma“ N_2 gestellt. Dreht man das große Prisma N_1 gegen das kleine, das Gesichtsfeld gerade zur Hälfte deckende Prisma N_2 , um einen kleinen Winkel um die Längsachse des Apparates, so hat man durch diese Drehung gleichzeitig die Schwingungsebenen des Lichtes in beiden Gesichtsfeldhälften um diesen Winkel, den *Halbschattenwinkel*, gegeneinander geneigt. Man erhält also bei diesem Apparat den „Halbschattenwinkel“ durch einen einfachen *mechanischen* Vorgang, die Drehung des großen Prismas.

Das große Prisma ist seinerseits fest mit einem an einer Skala gleitenden Hebel h (Fig. 4) verbunden, der Halbschattenwinkel ist dadurch *beliebig veränderlich* und seine Größe in *Graden* ablesbar. Bei klaren Flüssigkeiten wählt man ihn zu $5-10^\circ$, denn je kleiner er gewählt wird, desto genauer und übereinstimmender werden die Ablesungen. Da aber, je kleiner der Halbschattenwinkel ist, gleichzeitig auch das Gesichtsfeld in der Nullage sich immer mehr verdunkelt, so muß man bei gefärbten oder schwach trübenden Flüssigkeiten notgedrungen öfters bis zu 10° gehen.

Bestimmung des Ablenkungswinkels einer aktiven Lösung im Lippichschen Halbschattenapparat.

1. Man bringt vor den Apparat eine helleuchtende Natriumflamme, d. h. eine kräftige Bunsenflamme (am besten Turja-brenner), in der, in einem Platinnetz oder einem Platinring,

vorher scharf getrocknetes oder gelinde geglihtes Kochsalz zur Verdampfung gebracht wird.

Die Entfernung der Flamme vom Apparate beträgt durchschnittlich zwei Dezimeter; man blendet die Flamme durch ein Blech ab, das einen kreisrunden, mit der Apparatenöffnung in genau gleicher Höhe sich befindenden Ausschnitt trägt. Zur Reinigung des Na-Lichts von beigemengten blauen Strahlen setzt man vor die Flamme ein Lichtfilter mit 6%iger Kaliumdichromatlösung; bei dem Apparat (Fig. 4) findet sich hierzu bei S eine Flüssigkeitsröhre eingeschraubt.

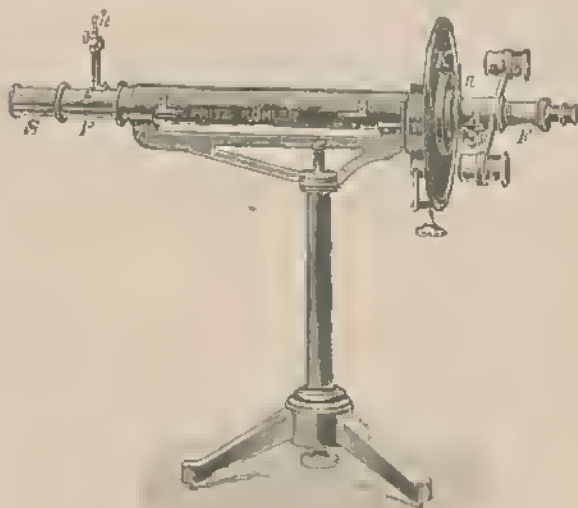


Fig. 4

2. Man zieht das Fernrohr F aus, bis die Trennungslinie der Gesichtsfeldhälfte (die Vorderkante des Halbprismas) scharf wahrnehmbar ist. Dann bewegt man den Kreis durch Drehen des Trielknopfs bis zum Eintritt einer zellig gleichmäßigen Beschattung der beiden Gesichtsfeldhälften. Man liest den Stand der Kreisscheibe an den Nonien n ab und wiederholt die Einstellung 5—6mal. Das Mittel der Ablesungen ist der Nullpunkt.

Die Einzelablesungen werden bei einiger Übung von diesem Mittel um nicht mehr als $0,02^\circ$ bis $0,03^\circ$ abweichen.

3. Man füllt die Flüssigkeit in eine Polarisationsröhre von genau bekannter Länge (manst benutzt man solche von genau zwei Dezimeter Länge) so ein, daß keine Luftblasen in der Röhre verbleiben.

Das Anziehen der Verschlußschrauben der Röhre soll nur gelinde erfolgen. Preßt man die Verschlußplättchen zu stark an, so entsteht leicht Doppelbrechung im Glase; hierdurch sind Fehler in der Ablenkung bis zu 0,05" möglich.

4. Man bringt die gefüllte Röhre zwischen die Prismen des Apparats, verschleibt das Fernrohr, bis der Trennungstrich im Gesichtsfeld winkelt schief auftritt und *sucht dann von neuem in 5-6 Einstellungen die Lage der gleichmäßigen Beschattung* auf. Aus diesen Ablesungen bildet man wiederum das Mittel.

5. Die Differenz der Mittel beider Ablesungsreihen ist der Drehungswinkel α der Flüssigkeit. Mußte man zur Erreichung der zweiten Nullage den Kreis von der ersten Nullage aus nach *rechts* drehen, so erhält die gemessene Zahl das *positive* Vorzeichen (Rechtsdrehung, + aktiv), wenn nach *links*, das *negative* (Linksdrehung, - aktiv).

Zwischen Nullpunkts- und Ablenkungsbestimmung darf an der Stellung des Halbschattenhebels h nicht das geringste geändert werden, denn jede Drehung des Hebels ändert den Nullpunkt. Muß man daher im Laufe der Beobachtung wegen Unklarheit der Flüssigkeit u. s. d. Halbschattenwinkel größer wählen, so ist zunächst eine neue Nullpunktsbestimmung auszuführen.

Zahlenbeispiel.

Rohrzuckerlösung.

Bestimmung des Drehungswinkels im 2-dm-Rohr bei Natriumlicht Temperatur 18,5°.

Nullage der Kreisscheibe

a) ohne Einschaltung der Lösung b) nach Einschaltung der Lösung

177,15	- 101,08
05	.00
.00	.04
.07	.00
.05	.04
.01	.10
.08	.08
.03	.07

Mittel für den Nullpunkt

Mittel für die Ablenkung

177,600

101,071

Gefundener α 191,074 177,600 - - 13,47°.

Spezifische Drehung der aktiven Substanzen.

Die Größe des durch eine gelöste aktive Substanz hervorgerufenen Drehungswinkels wechselt nun

1. mit der Dicke der durchstrahlten Schicht, d. h. mit der Länge der angewendeten Polarisationsröhre. Der Ablenkungswinkel ist *direkt proportional* der Schichtendicke (Biot's Satz).

Um sich im Vergleichungen von dieser Variable unabhängig zu machen, bezieht man nach Biot's Vorschlag alle polarimetrischen Messungen an Flüssigkeiten auf die *Einheitliche Röhrenlänge von einem Dezimeter*.

2. mit dem Gehalt der Lösung an aktiver Substanz in der *Volumen-einheit*, d. h. mit der Konzentration.

Zum Vergleich der verschiedenen aktiven Körper sind deren Drehungswinkel also auf *gleiche Konzentration* zu beziehen. Als *Einheitskonzentration* hat man nun nicht etwa 1 g in 1000 cc, oder 1 g in 100 cc, sondern nach dem Vorschlage Biot's 1 g der aktiven Substanz in 1 cc Lösung gewählt.

Hat man daher an einer Lösung in einem Rohr von 1 dm Länge den Drehungswinkel α gefunden und es sind in einem cc dieser Lösung nicht 1 g aktive Substanz, sondern P g gelöst, so wäre der auf Einheiten der Schicht (1) und Einheiten der Konzentration (2) umgerechnete Drehungswinkel, den man stets mit $[\alpha]$ bezeichnet,

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot P} \quad (1)$$

Dieser reduzierte Winkel $[\alpha]$ stellt für jeden aktiven Körper, unter gewissen Voraussetzungen (s. unten), eine charakteristische Konstante dar, genau wie dessen Brechungsvermögen, dessen spezifisches Gewicht ist, und man bezeichnet ihn als das

spezifische Drehungsvermögen

dieses aktiven Körpers.

Bei der Gehaltsbestimmung einer Lösung ist es nun praktisch üblich, deren Gehalt in Grammum nicht für 1 cc, sondern für 100 cc Lösung anzugeben. Dieser Zahlenwert für die Konzentration, c, ist natürlich hundertmal größer als der wie oben für P definierte. Es ist also

$$c = 100 P \quad \text{oder} \quad P = \frac{1}{100} c.$$

Setzt man diesen Wert für P in (1) ein, so kommt

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} \quad (2)$$

Dies ist die gewöhnlich angewendete Formel für die Berechnung des „spezifischen Drehungsvermögens“ eines aktiven Körpers, wenn im Versuche dessen Lösung in 100 cc Flüssigkeit c g aktive Substanz enthält und der Ablenkungswinkel unter Verwendung einer Röhre von l dm Länge sich zu α° gefunden hatte.

Zahlenbeispiel.

Spezifisches Drehungsvermögen der Raffinose.

a) Konzentration.

1,0291 g Raffinose wurden bei 20° zu 30 cc gelöst.

In 100 cc Lösung sind also enthalten

$$c = \frac{1,0291 \cdot 100}{30} = 3,430 \text{ g.}$$

b) Drehungswinkel.

Rohrlänge 2 dm. Na-Flamme. $t = 20^\circ$

Stand der Kreisscheibe

ohne Röhre mit gefüllter Röhre

359,45 14,61

359,46 6,63

359,45 6,60

359,46 6,61

359,45 6,62

359,47 6,63

Mittel 359,455 6,616

$$\alpha = 360,16 - 359,455 = + 7,116$$

c) Spezifische Drehung, berechnet nach Gl. (2)

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot 7,16}{2 \cdot 3,430} = + 104,38.$$

Verwendung der Konstante des spezifischen Drehungsvermögens zur Gehaltsbestimmung einer Lösung.

Kennt man diese spezifische Drehung eines einheitslichen chemischen Körpers ein für allemal, so kann man mit Hilfe dieser bekannten Konstante umgekehrt den unbekannten Gehalt jeder Lösung dieses Körpers ermitteln, wenn man nur den Drehungswinkel der Lösung bestimmt.

Zur Berechnung hat man einfach die Berechnungsformel der spezifischen Drehung

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c}$$

nach c aufzulösen.

(3)

$$c = \frac{100 \alpha}{l \cdot [\alpha]}$$

Zahlenbeispiele.

a) Ermittlung der Konzentration einer Rohrzuckerlösung.

Olsen (S. 182) hatte sich für eine Rohrzuckerlösung gemessen

$$\alpha = +13,41^{\circ} \text{ bei Rohrlänge } l = 2.$$

Nach vielfachen Beobachtungen hat die spezifische Drehung des Rohrzuckers bei Natrlicht den Wert

$$[\alpha] = +66,5.$$

Daraus ergibt sich nach Gl. (3) als Konzentration c (Gehalt in 100 cc) der betreffenden Rohrzuckerlösung

$$c = \frac{100 \cdot 13,41}{2 \cdot 66,5} = 10,08 \text{ g.}$$

(In Wirklichkeit war die Lösung hergestellt durch Auflösen von 10,102 g reinem Rohrzucker zu 100 cc. Es sei dies angeführt, um die bei solchen Bestimmungen erreichbare Genauigkeit zu zeigen.)

b) Ermittlung des Gehalts eines Harns an Harnzucker (Glukose).

Versuch. Zur Klärung und Entfärbung wurden 50 cc des zu untersuchenden Harns mit 5 cc einer 25%igen Lösung von neutralem Bleiacetal ($C_{12}H_{12}O_6$) versetzt und klar filtriert.

Diese Flüssigkeit zeigte dann bei Na-Licht und im 2-dm-Rohr eine Ablenkung von $+2,31^{\circ}$.

Berechnung. Die spezifische Drehung der Glukose beträgt bei Na-Licht

$$[\alpha] = +52,6.$$

Der Glukosegehalt c der untersuchten Flüssigkeit in 100 cc beträgt also nach Gl. (3)

$$c = \frac{100 \cdot 2,31}{2 \cdot 52,6} = 2,233 \text{ g.}$$

Der ursprüngliche Harn enthält demnach, da er zur Drehungsbestimmung um $\frac{1}{10}$ verdünnt wurde,

$$2,233 \cdot 10 = 22,33 \text{ g Harnzucker in 100 cc.}$$

Bemerkung. Diese Berechnung fußt selbstverständlich auf der Voraussetzung, daß im Harn außer der Glukose keine anderen drehenden Körper vorhanden sind. Ganz streng trifft diese Voraussetzung nicht immer zu; unter Umständen treten noch andere aktive Körper in ihm auf, so Fruchtzucker, Pentosen, gepaarte Glukuronsäuren, letztere nach dem Einnehmen gewisser Medikamente wie Kampfer, Chloral, Butylchloral ufl. Aber diese Körper sind erfahrungsgemäß in den allermeisten Fällen in so geringer Menge darin enthalten, daß ihre Anwesenheit praktisch ohne nennenswerten Einfluß auf die Drehung ist.

Eiweiß, welches links dreht, also den Harn zuckerärmer erscheinen läßt als er ist, kann leicht nachgewiesen und vor der Polarisation durch Erhitzen des Harns mit einigen Tropfen Essigsäure ausgefällt werden.

Die obige *Biotsche Konstante*, die *spezifische Drehung* $[\alpha]$, ist, was wohl zu beachten, nicht unter allen Umständen völlig konstant. Ihr Wert wird beeinflusst

1. von der **Wellenlänge des Lichts**. Für polarimetrische Messungen ist daher stets *monochromatisches Licht* ganz bestimmter Wellenlänge zu verwenden. In der nötigen Intensität findet man solches Licht am bequemsten im *Natriumlicht*, das die Wellenlänge der Fraunhoferschen Linie D besitzt. In der Praxis wendet man daher fast ausschließlich dieses an.
2. von der **Temperatur**. Die Beeinflussung der Drehung durch Temperaturschwankungen ist bei einzelnen Körpern, so bei Rohrzucker und Glukose, nur minimal. *Drehungsbestimmungen an Rohrzucker oder Glukose können daher bei mittleren Temperaturen ohne besondere Temperaturregulierung vorgenommen werden.*

Bei anderen Körpern, wie bei Invertzucker usw., ist der Temperatureinfluß bedeutend. Bei solchen hat man während der Messung die Temperatur durch Anwendung einer Wasserbadflöhe genau konstant zu erhalten.

Um Zweifel zu vorbeugen, versieht man stets alle Zahlenangaben über spezifische Drehung mit entsprechender Indizierung, z. B. (S. 184).

$$\text{Raffinose } [\alpha]_D^{20} = +104,38$$

3. ist die spezifische Drehung noch abhängig von der *Art des Lösungsmittels* (Wasser, Alkohol usw.) und auch, in gewissen Grenzen, von der *Konzentration* oder, anders ausgedrückt, der *Verdünnung* der untersuchten Lösung.

Die Drehung des Rohrzuckers und der Glukose, dieser wichtigen, wohl am häufigsten polarimetrisch zu bestimmenden Körper, in wässrigen Lösungen ändert sich allerdings mit der Verdünnung günstigerweise um ebenso geringe Beträge wie mit der Temperatur (s. oben).

Bei *Rohrzucker und Glukose* ist also die spezifische Drehung bei *alle Verdünnungen und alle mittleren Temperaturen praktisch eine Konstante*:

$$\text{Rohrzucker } [\alpha]_D^{\text{mittel}} = +66,5 \quad \text{Glukose } [\alpha]_D^{\text{mittel}} = 52,6.$$

Saccharimeter.

In der Zuckertechnik und auch zuweilen bei medizinischen Untersuchungen verwendet man Polarisationsinstrumente anderer Konstruktion als die beschriebenen, die sogenannten *Saccharimeter*.

Außerlich gehen diese Saccharimeter sich dadurch zu erkennen, daß bei ihnen zur Drehungsbestimmung *nicht eine Kreisbewegung des Analysators* ausgeführt wird, daß man vielmehr an

einer von dem Analysator angebrachten *ebenen Skala horizontal* Verschiebungen vornimmt.

Ihre Skala ist nicht in Kreisgrade, sondern in *empirische Grade* eingeteilt. Ein Skalenteil der in Deutschland gebräuchlichen Ventzke-Soletschen Saccharimeter entspricht (bei weißem Licht, gewöhnlichem Lampenlicht, siehe unten) 0,3468 Kreisgraden der anderen Polarisationsapparate, der „*Kreisapparate*“ (bei Natriumlicht). Näheres über Prinzip und Bau der Saccharimeter in den größeren Lehrbüchern der Physik.

Die Saccharimeter besitzen neben großer Genauigkeit noch den *Vorteil*, daß man mit ihnen bei gewöhnlichem Lampenlicht arbeiten kann. Die immerhin unbedingte Anwendung von monochromatischem Licht fällt also weg.

Ein großer *Nachteil* dieser Instrumente ist aber, daß sie infolge ihrer Konstruktion *strenggenommen nur für Rohrzuckerbestimmungen* brauchbar sind, allzufalls noch für einige dem Rohrzucker in seinen optischen Eigenschaften nahestehende Zuckersorten, wie Glukose, Milhzucker usw. *Da sich* *lichttrichen aktiven Substanzen anderer Art* lassen sich mit ihnen *nicht untersuchen*.

IV. Konstanten und Tabellen.

I. Atomgewichte der wichtigsten Elemente nebst deren Logarithmen*).

Erstere nach den von der internationalen Atomgewichtskommission für 1919 getroffenen Festsetzungen.

Aluminium . . .	Al	27,1	43497	Magnesium . . .	Mg	24,32	38596
Antimon . . .	Sb	120,2	97990	Mangan . . .	Mn	54,93	73481
Arsen . . .	As	71,90	87483	Molybdän . . .	Mo	96,0	98227
Baryum . . .	Ba	137,37	13789	Natrium . . .	Na	23,00	37073
Blei . . .	Pb	207,20	31931	Nickel . . .	Ni	58,68	76849
Bor . . .	B	11,0	04131	Palladium . . .	Pd	106,7	62816
Brom . . .	Br	79,92	90260	Phosphor . . .	P	31,04	49194
Cadmium . . .	Cd	112,40	05077	Platin . . .	Pt	195,2	29018
Calcium . . .	Ca	40,07	60282	Quecksilber . . .	Hg	200,6	30233
Chlor . . .	Cl	35,46	51974	Sauerstoff . . .	O	16,00	20112
Chrom . . .	Cr	52,0	71601	Schwefel . . .	S	32,06	51696
Eisen . . .	Fe	55,84	74605	Silber . . .	Ag	107,86	93294
Fluor . . .	F	19,0	27875	Silicium . . .	Si	28,3	45179
Gold . . .	Au	197,2	20401	Stickstoff . . .	N	14,01	14014
Jod . . .	J	126,92	10353	Strontium . . .	Sr	87,63	04205
Kalium . . .	K	39,10	50218	Wasserstoff . . .	H	1,008	00346
Kohalt . . .	Co	58,97	77003	Wismut . . .	Bi	208,0	31800
Kohlenstoff . . .	C	12,005	07931	Wolfram . . .	W	181,0	26182
Kupfer . . .	Cu	63,57	80325	Zink . . .	Zn	65,3	81101
Lithium . . .	Li	6,91	84136	Zinn . . .	Sn	119,0	07553

*) In Tafel 1 sind lediglich die Mantissen der Logarithmen aufgeführt. Analytisch-chemische Rechnungen pflegt man nämlich der Einfachheit halber stets *ohne Kennziffern* durchzuführen, da man über die Stellung des Kommas im Endergebnis kein Zweifel sein kann.

2. Periodisches System der Elemente.

()	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He 4	Li 6,9	Be	9,1	B 11,4	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 19,0
Ne 20,2	Na 23,4	Mg	24,3	Al 27,1	Si 28,3	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5
A 39,9	K 39,1	Ca	40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,0	Cr 52,0	Mn 54,9
		Cu 63,6	Zn 65,3	Ga 69,9	Ge 72,5	As 75,0	Se 79,2	Br 79,9
Kr 82,9	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96,0		Ru 101,7 Rh 102,9 Pd 106,7
		Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,9
X 130,2	Cs 132,8	Ba 137,4	La 139,0	Ce 140,3	—	—	—	—
	—	—	Yb 172 (Neo-Yb)	—	Ta 181,5	W 184,0	—	Os 190,9 Ir 193,1 Pt 195,2
	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,0	Pb 207,2	Bi 208,0	—	—	—
Ni 222,4		Ra 226	—	Th 232,4	—	U 238,2	—	—

Die Atomgewichtszahlen sind hier, wie auch im Text des Buches, der Übersichtlichkeit wegen auf die erste Dezimale abgerundet; die genaueren Werte siehe S. 188

3. Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt wässriger
Chlorwasserstoffsäure.
(Nach Lange.)

Spez. Gew. 15°	Gewichts- Prozente HCl	Spez. Gew. 15°	Gewichts- Prozente HCl	Spez. Gew. 15°	Gewichts- Prozente HCl
1,045	5,15	1,065	13,19	1,125	20,97
1,030	6,15	1,070	14,17	1,110	21,92
1,035	7,15	1,075	15,16	1,115	22,86
1,040	8,16	1,080	16,15	1,120	23,82
1,045	9,16	1,085	17,13	1,125	24,78
1,050	10,17	1,090	18,11	1,130	25,75
1,055	11,18	1,095	19,09	1,135	26,70
1,060	12,19	1,100	20,07	1,140	27,66

4. Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt verdünnter
Schwefelsäure.
(Nach Lange.)

Spez. G. w. 15°	Gewichts- Prozente SO ₃ H ₂	Spez. Gew. 15°	Gewichts- Prozente SO ₃ H ₂	Spez. G. w. 15°	Gewichts- Prozente SO ₃ H ₂
1,040	5,00	1,080	12,00	1,120	17,00
1,045	6,07	1,085	12,30	1,125	17,60
1,050	7,37	1,090	12,90	1,130	18,31
1,055	8,07	1,095	13,67	1,135	18,90
1,060	8,77	1,100	14,35	1,140	19,61
1,065	9,47	1,105	15,03	1,145	20,29
1,070	10,10	1,110	15,73	1,150	20,91
1,075	10,90	1,115	16,30	1,155	21,55